

Präparation und in-situ Charakterisierung MBE-gewachsener Kupferindiumdisulfid-Schichten

Von der Fakultät für Mathematik, Naturwissenschaften und Informatik
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Phys.
Wolfram Calvet

geboren am 18.08.1965 in Ulm/Donau

Gutachter: Privatdozent Dr. C. Pettenkofer

Gutachter: Prof. Dr. H.-J. Lewerenz

Gutachter: Prof. Dr. D. Schmeißer

Gutachter: Prof. Dr. D.T.R. Zahn

Tag der mündlichen Prüfung: 04.07.2002

meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	7
1.1	Grundlagen der Photovoltaik.....	9
1.2	Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von mit CuInS ₂	12
1.3	Warum Epitaxie?.....	15
2	Verwendete Materialien.....	19
2.1	Eigenschaften von CuInS ₂	19
2.1.1	Kristallstruktur.....	19
2.1.2	Polytypen.....	22
2.1.3	Phasenbeziehungen im Cu-In-S System.....	25
2.1.4	Elektronische Eigenschaften.....	29
2.1.5	Defekte und Dotierung.....	33
2.2	Eigenschaften von Si, Ge und GaAs.....	39
3	Modellvorstellungen und Konzepte der Heteroepitaxie.....	41
3.1	Wachstumsmechanismen von Festkörpern aus der Gasphase.....	41
3.1.1	Thermodynamik der Phasenbildung.....	41
3.1.2	Wachstumsdynamische Betrachtungen.....	45
3.2	Einfluß des Substrats bei der Heteroepitaxie.....	48
3.2.1	Wachstumsmodus.....	48
3.2.2	Kriterien für vollständige Epitaxie.....	52
3.2.3	Mikrotopographie, Defekte und pseudomorphe Schichten.....	57
3.2.4	Grenzflächenreaktionen.....	62
4	Versuchsanordnung und Meßverfahren.....	65
4.1	Versuchsanordnung zur Molekularstrahlepitaxie.....	65
4.2	Echtzeitverfahren zur Wachstumsanalyse.....	67
4.2.1	Reflektometrie und Lichtstreuung.....	68
4.3	Methoden der in-situ Charakterisierung im UHV.....	75
4.3.1	Photoelektronenspektroskopie an Festkörpern.....	76
4.3.2	Beugung niederenergetischer Elektronen.....	97
4.4	Methoden der ex-situ Charakterisierung.....	98
4.4.1	Rutherford-Backscattering.....	99
4.4.2	Röntgendiffraktometrie.....	101

4.5	Substrate	102
4.5.1	Auswahl	103
4.5.2	Naßchemische Präparation.....	104
4.6	Versuchsdurchführung.....	107
5	Initielles Wachstum von CuInS_2 auf $\text{Si}(111)$	109
5.1	CuInS_2 auf wasserstoffterminierten $\text{Si}(111)$	109
5.1.1	Charakterisierung der $\text{Si}(111):\text{H}$ Oberfläche	109
5.1.2	Schwefeladsorption auf $\text{Si}(111)(1 \times 1):\text{H}$	115
5.1.3	Bandanpassung zwischen $\text{Si}(111)$ und CuInS_2	121
5.2	Initielles Wachstum von CuInS_2 auf mit Na vorbehandeltem $\text{Si}(111)$	132
5.2.1	Natriumadsorption auf $\text{Si}(111)(1 \times 1):\text{H}$	132
5.2.2	Schwefeladsorption auf $\text{Si}(111)(1 \times 1):(\text{H}, \text{Na})$	135
5.2.3	Bandanpassung zwischen $\text{Si}(111)(\text{Na})$ und CuInS_2	139
6	Präparation epitaktischer CuInS_2 -Schichten auf Silizium.....	147
6.1	Wachstum von CuInS_2 auf $\text{Si}(111)$	147
6.1.1	Nukleation.....	147
6.1.2	Einfluß der Stöchiometrie	152
6.1.3	Einfluß der Temperatur	162
6.2	Wachstum von CuInS_2 auf $\text{Si}(100)$	169
6.3	Wachstum von CuInS_2 auf $\text{Si}(110)$	180
7	Vergleichende Betrachtung der Heteroepitaxie-Ergebnisse von CuInS_2 auf Si	189
7.1	Stöchiometrie und Einfluß der Grenzflächen	192
7.2	Austrittsarbeit und Elektronenaffinität	200
7.3	Diskussion.....	205
8	Präparation epitaktischer CuInS_2 -Schichten auf GaAs	207
8.1	Wachstum von CuInS_2 auf $\text{GaAs}(100)$	207
8.2	Diskussion.....	215
9	Zusammenfassung	217
10	Literaturverzeichnis	221

1 Einleitung

Spätestens als Anfang der siebziger Jahre eine junge Arbeitsgruppe um D. Meadows ihren Bericht zur Entwicklung des zukünftigen globalen Wachstums der Öffentlichkeit vorlegte, wurde vielen die Möglichkeit einer globalen Umweltkatastrophe bewußt [1]. In der vom „Club of Rome“ in Auftrag gegebenen Studie wurden die Größen Bevölkerungszahl, Industrieproduktion, Nahrungsmittel, Rohstoffvorräte und Umweltverschmutzung unter Anwendung einfacher mathematischer, aber plausibler Modelle verknüpft und ihre zeitliche Entwicklung von 1900 bis 2100 dargestellt. Wie in Abbildung 1.1 ersichtlich ist, kommt es in dem Szenario zu einer dramatischen Situation in der ersten Hälfte des 21. Jahrhunderts.

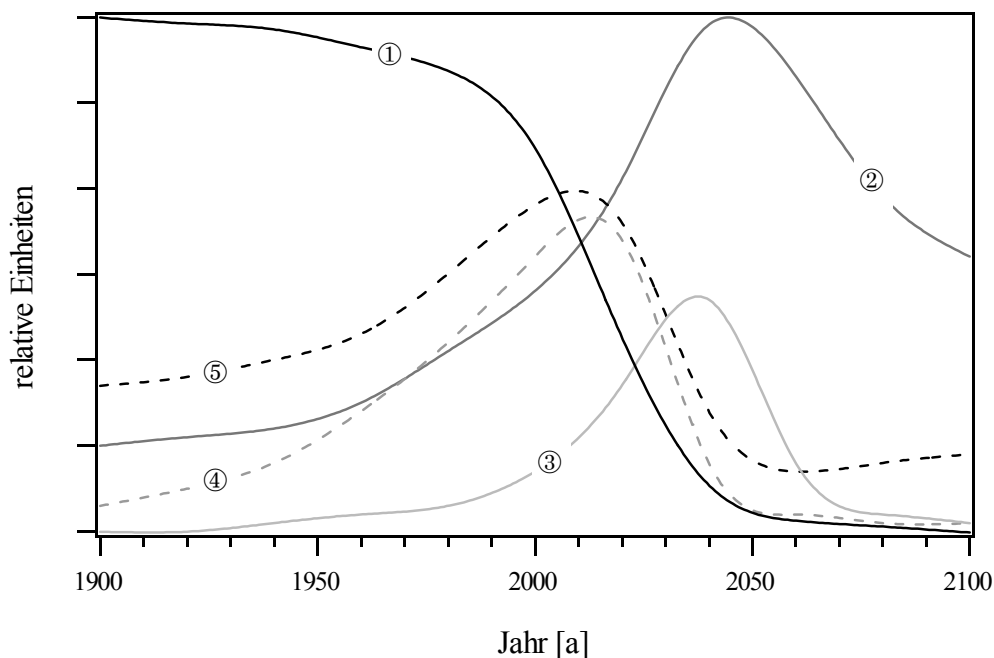


Abbildung 1.1: Grenzen des Wachstums. Prognose für die fünf zentralen Größen Rohstoffvorräte ①, Bevölkerungszahl ②, Umweltverschmutzung ③, Industrieproduktion pro Kopf ④ und Nahrungsmittel pro Kopf ⑤ bis zum Jahr 2100 [1].

In der Folgezeit wurde die Notwendigkeit zu globalem Handeln mehr und mehr deutlich. Anhand von nationalen und internationalen Studien, wie z.B. „Global 2000“ (1980) oder Brundtland-Report (1987) wurde der Zustand der Erde eindeutig dokumentiert und der anthropogene Einfluß auf die Umwelt wissenschaftlich belegt. Weitere Ursachen für ein gestiegenes Umweltbewußtsein waren die Entdeckung des Ozonloches (1985), die Reaktorkatastrophe von Tschernobyl (1986) und der Nachweis des Treibhauseffektes durch Untersuchungen von Bohrkernen aus der Antarktis (1985)

[2]. Vor allem die Klimaproblematik wird seitdem heftig diskutiert. Es gilt mittlerweile als gesichert, daß eine globale Erwärmung von etwa 3°C in den nächsten 100 Jahren zu erwarten ist [3]. Die Ursache für diesen rasanten Temperaturanstieg ist in erster Linie im weltweit steigenden Energieverbrauch zu suchen. Dieser wird vorwiegend durch die Verbrennung fossiler Energieträger gedeckt, bei der Kohlendioxid entsteht und in die Atmosphäre eingetragen wird. So hat sich die Konzentration an atmosphärischem CO_2 im Zeitraum von 1959 bis 1999 von 315 auf 370 ppm erhöht, wobei die Tendenz weiterhin ansteigend ist (siehe Abbildung 1.2). Die Folge ist, daß der über Jahrmillionen durch biologische Aktivität an der Erdoberfläche eingebaute Kohlenstoff (geochemischer Zyklus) innerhalb kurzer Zeit wieder freigesetzt wird und maßgeblich zur gegenwärtigen Klimasituation beiträgt.

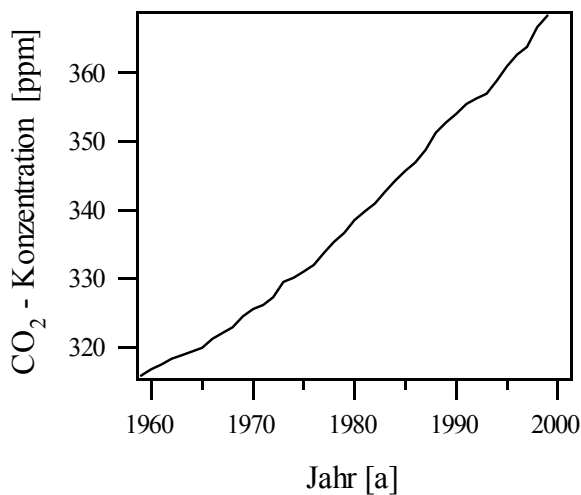


Abbildung 1.2: Konzentration von CO_2 in der Atmosphäre von 1959 bis 1999 gemessen auf Mauna Loa, Hawaii [4].

In der Bundesrepublik Deutschland hat der Zwischenbericht der Enquetekommission „Vorsorge zum Schutz der Erdatmosphäre“ des 11. Deutschen Bundestages die politische Aufmerksamkeit auf breiter Basis geweckt. Ausgehend von den Erkenntnissen dieses Berichtes hat sich die Bundesrepublik Deutschland auf dem Umweltgipfel von Rio (1990) verpflichtet, ihren CO_2 -Austoß bis zum Jahr 2005 um 25% gegenüber dem Jahr 1990 zu senken. Eine Möglichkeit, diese Zielvorgabe zu erreichen, liegt im verstärkten Einsatz erneuerbarer Energieformen, wie Sonnen-, Wasser- oder Windenergie. Diese gelten als CO_2 -neutral, da ihre Nutzung keinen zusätzlichen Eintrag des schädlichen Klimagases in die Atmosphäre bedeutet. Des weiteren zeichnen sie sich dadurch aus, daß sie im Gegensatz zu fossilen Energieträgern unbegrenzt zur Verfügung stehen. Der einzige Grund für ihren immer noch geringen Anteil an der Gesamtenergieversorgung liegt in ihrer schlechteren Wirtschaftlichkeit gegenüber bestehenden Systemen. Es sind deshalb große Anstrengungen notwendig, um diese Energieformen konkurrenzfähig zu machen. Eine wichtige Stellung dies bezüglich nimmt die Forschung und Wissenschaft ein.

Im Bereich der Photovoltaik (direkte Umwandlung von Sonnenenergie in elektrische Energie) bedeutet dies: (i) die Weiterentwicklung existierender Systeme hinsichtlich Erhöhung des Wirkungsgrades, der Langzeit-Stabilität und die Senkung der Herstellungskosten; (ii) intensive Forschung zur Einführung alternativer Materialien; (iii) die Verbesserung bestehender Strukturen sowie die Entwicklung neuartiger Strukturen [5]. In diesem Zusammenhang ist die Aufgabenstellung dieser Arbeit zu sehen, welche im Bereich der Halbleiter- und Grenzflächenphysik angesiedelt werden kann und zu einem verbesserten Verständnis bezüglich des für photovoltaische Anwendungen aussichtsreichen Materials Kupferindiumdisulfid führen soll.

1.1 Grundlagen der Photovoltaik

Bei der direkten Wandlung von Licht in elektrische Energie geht es darum, Ladungsträger räumlich zu trennen und die bei diesem Prozeß (innerer Photoeffekt) gewonnene potentielle Energie über einen externen Kreislauf durch einen elektrischen Verbraucher (Widerstand) zu nutzen. Die grundlegenden Eigenschaften werden im folgenden anhand einer Solarzelle aus dem Halbleitermaterial Silizium erläutert (siehe auch [5] oder [6]). Bei dieser, sehr einfach aufgebauten Festkörperzelle wird p- und n-leitendes Silizium in Kontakt gebracht (p-n Homojunction), so daß ein Übergang entsteht, der unter Beleuchtung ein aktives Bauelement mit einer internen Stromquelle darstellt.

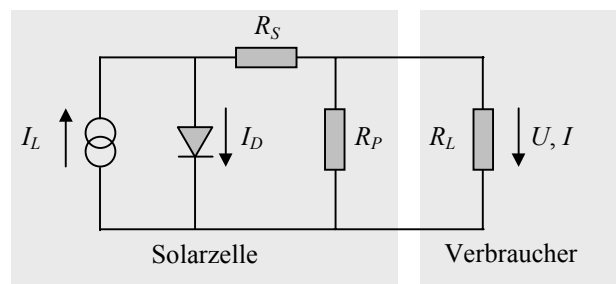


Abbildung 1.3: Elektrisches Ersatzschaltbild einer photovoltaischen Solarzelle unter Berücksichtigung von Verlustprozessen [5].

In Abbildung 1.3 ist das elektrische Ersatzschaltbild einer Solarzelle zu sehen; Verlustprozesse werden in erster Ordnung durch Parallelwiderstand R_P und Serienwiderstand R_S beschrieben. Nimmt man für dieses Bauteil die Strom-Spannungs-Kennlinie unter Beleuchtung auf, so verschiebt sich die typische Kennlinie einer Diode nach unten zu negativen Werten. Am Arbeitspunkt A kann dem System dann Energie entzogen werden, da das Vorzeichen der Leistung $P = U \cdot I$ negativ wird. Anhand von Abbildung 1.4 erkennt man aber auch, daß sich in Abhängigkeit von der Lage von A

(bestimmt durch R_L) die Leistungsabgabe ändert. Am sogenannten „Maximum Power Point“ (MPP) wird der Wirkungsgrad der Zelle durch folgende Gleichung bestimmt:

$$\eta = \frac{I_A \cdot U_A}{P(h\nu)} = \frac{FF \cdot I_K \cdot U_L}{P(h\nu)} \quad (1.1)$$

Dabei steht $P(h\nu)$ für die einfallende Lichtleistung und FF für den Füllfaktor, der als Quotient der Flächen F_1 zu F_2 definiert ist und als ein Maß für die „Rechteckigkeit“ der I - U -Charakteristik betrachtet werden kann. Anhand von Gleichung (1.1) erkennt man, daß der Wirkungsgrad einer Solarzelle um so besser wird, je größer der Füllfaktor FF , der Kurzschlußstrom I_K und die Leerlaufspannung U_L sind. Eine Aufgabe der Solarforschung ist es, diese drei Parameter nach Möglichkeit gleichzeitig zu optimieren.

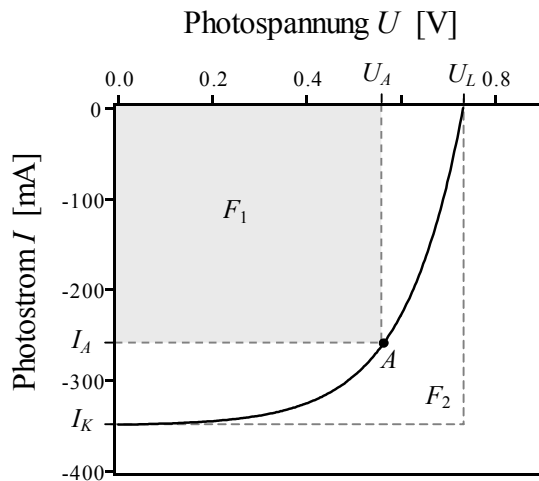


Abbildung 1.4: Strom-Spannungs-Kennlinie einer typischen Si-Solarzelle mit I_K Kurzschlußstrom, U_L Leerlaufspannung und Arbeitspunkt A mit entsprechender Spannung U_A und entsprechendem Strom I_A .

Da der Photostrom I besonders stark von der Größe der beleuchteten Fläche abhängt, wird dieser oft durch die Stromdichte j ersetzt; damit werden die Wirkungsgrade unterschiedlicher Zellen mit unterschiedlicher Größe vergleichbar. Dabei setzt sich die einfallende Lichtleistung $P(h\nu)$ aus den spektralen Anteilen des Sonnenlichtes zusammen. Je nach Breitengrad und Jahreszeit durchläuft die Sonnenstrahlung unterschiedliche Weglängen in der Atmosphäre und wird, hauptsächlich bedingt durch die Absorptionsbanden von O_3 , H_2O , O_2 und CO_2 , abgeschwächt (Abbildung 1.5). Man unterscheidet deshalb Sonnenspektren mit unterschiedlichen Atmosphärenweglängen (AM0, AM1 oder AM1.5). In der Regel wird der Wirkungsgrad mit dem für mitteleuropäische Breitengrade üblichen Spektrum unter AM1.5-Bedingungen bestimmt.

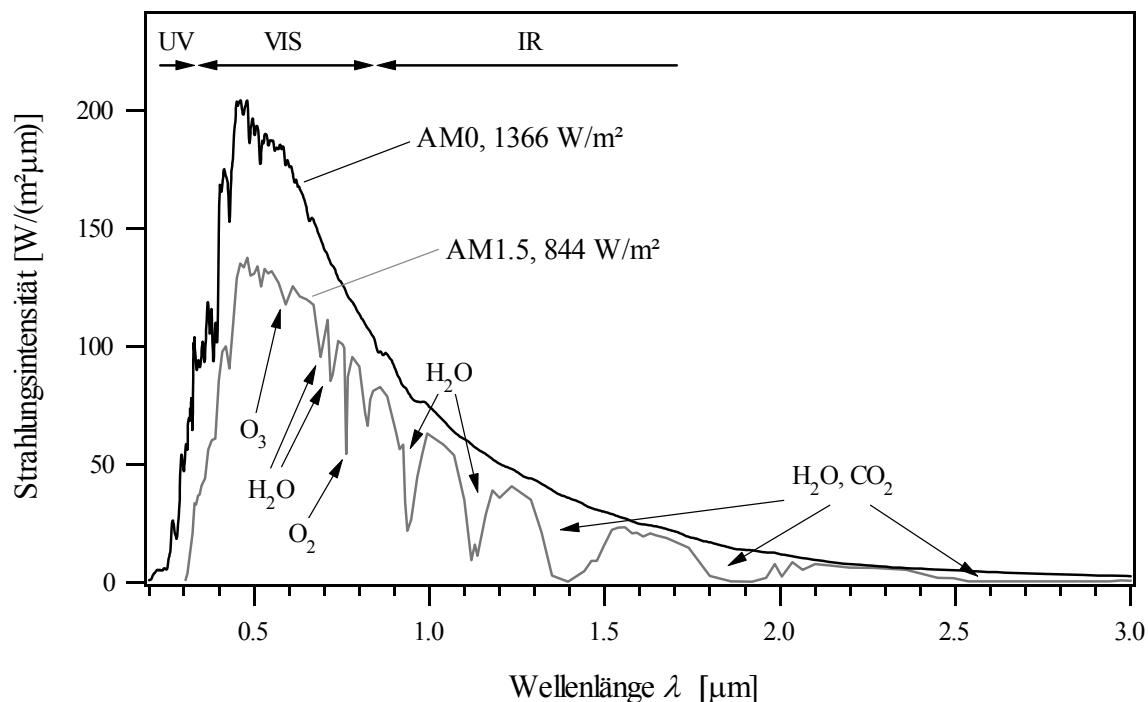


Abbildung 1.5: Spektrale Strahlungsverteilung des Sonnenlichtes für AM0- und AM1.5-Bedingungen [7, 8].

Das Maximum der Sonnenspektren in Abbildung 1.5 liegt etwa bei $\sim 0.5 \mu\text{m}$ ($\sim 2.5 \text{ eV}$). Das AM0-Spektrum kann gut durch das Spektrum eines schwarzen Körpers bei 5800 K angepaßt werden und ergibt integriert die sogenannte Solarkonstante von 1366 W/m^2 . Des weiteren ist deutlich die Abschwächung des Lichtes beim Durchtritt durch die Atmosphäre zu sehen. Das Integral des AM1.5-Spektrums ergibt nur noch einen Wert von 844 W/m^2 .

Da der Wechselwirkungsprozeß bei der Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie nur quantenmechanisch verstanden werden kann, spielt bei der Herleitung des Wirkungsgrades einer Solarzelle die Quantenausbeute Q eine wichtige Rolle. Diese ergibt sich aus dem Quotient von Anzahl einfallender Photonen zur Anzahl erzeugter Elektronen. In der Praxis wird versucht, die Dicke der absorbierenden Schicht einer effizienten Solarzelle so zu gestalten, daß möglichst alle Lichtquanten absorbiert werden. In diesem Fall wird $Q \approx 1$, d.h. nahezu jedes Photon erzeugt ein Elektron-Loch-Paar. In Abbildung 1.6 a) ist die Anzahl der Photonen pro Energieintervall aufgetragen über der Energie dargestellt. Entgegen der Erwartung liegt das Maximum der Kurven in beiden Fällen (AM0 und AM1.5) bei etwa 0.9 eV , d.h. die Anzahl der verfügbaren Lichtquanten ist im Bereich von 0.8 bis 1.2 eV am größten. Ein wichtiges Kriterium für das Absorbermaterial in einer Solarzelle ist also ein möglichst großer Absorptionskoeffizient α in diesem Energiebereich.

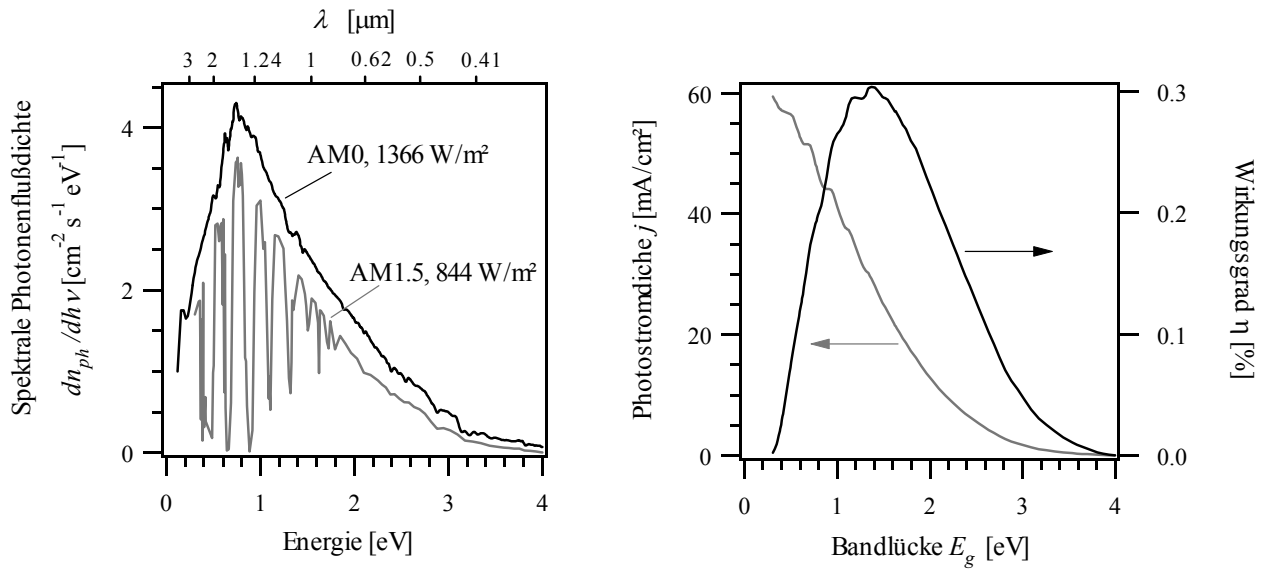


Abbildung 1.6: a) Photonenflußdichte $dn_{ph}/dh\nu$ des solaren Spektrums (AM0 und AM1.5) als Funktion der Photonenenergie, b) maximale Stromdichte j_A und maximal erreichbarer Wirkungsgrad η als Funktion der Bandlücke des Halbleiters (berechnet anhand der Daten aus Abbildung 1.5 unter idealisierten Voraussetzungen, d.h. $Q = 1$, für $h\nu \geq E_g$ und Vernachlässigung interner Verlustprozesse).

Einen weiteren, wichtigen Aspekt bei der Betrachtung des Wirkungsgrades einer Solarzelle stellt die Bandlücke E_g des verwendeten Halbleiters dar. Unter der Annahme direkter Übergänge können Photonen mit einer geringeren Energie als der der Bandlücke keine Elektron-Loch-Paare erzeugen. Auf der anderen Seite thermalisieren angeregte Elektronen bis an die Unterkante des Leitungsbandes, wenn die Photonenenergie größer ist als die der Bandlücke. In Abbildung 1.6 b) sind die Folgen dieser Betrachtung zu erkennen. Die maximal erreichbare Photostromdichte j in einer Solarzelle nimmt unter Beleuchtung zu kleinen Bandlückenwerten zu, da dann jedes Photon genutzt werden kann. Der maximal erreichbare theoretische Wirkungsgrad zeigt in Abhängigkeit von der Bandlücke ein Maximum von ca. 30% im Bereich von etwa 1.0 bis 1.5 eV. Für Solarzellen aus einkristallinem Silizium wurden bisher maximal 26.8 % Wirkungsgrad auf einer Fläche von 1.6 cm^2 erreicht [9]. Dieser Wert liegt schon sehr nah an der theoretischen Obergrenze von etwa 28 % für einen Halbleiter mit einer indirekten Bandlücke von $E_g = 1.12$ eV.

1.2 Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von mit CuInS_2

Bei der Verwendung des Verbindungshalbleiters CuInS_2 als Absorbermaterial genügen aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten ($\alpha \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$) relativ dünne Schichten (3 μm), um den Groß-

teil an Lichtquanten des Solarspektrums oberhalb der direkten Bandlücke von $E_g = 1.53$ eV zu absorbieren. Dies ermöglicht die Herstellung effizienter und kostengünstiger Solarzellen mit einem hohen Wirkungsgrad. Es gelang jedoch erst 1993, eine effiziente Dünnschichtsolarzelle mit über 10% Wirkungsgrad auf der Basis eines p-CuInS₂/n-CdS Übergangs herzustellen [10]. Im folgenden wird der Aufbau dieses Solarzellentypes anhand von Abbildung 1.7 erläutert.

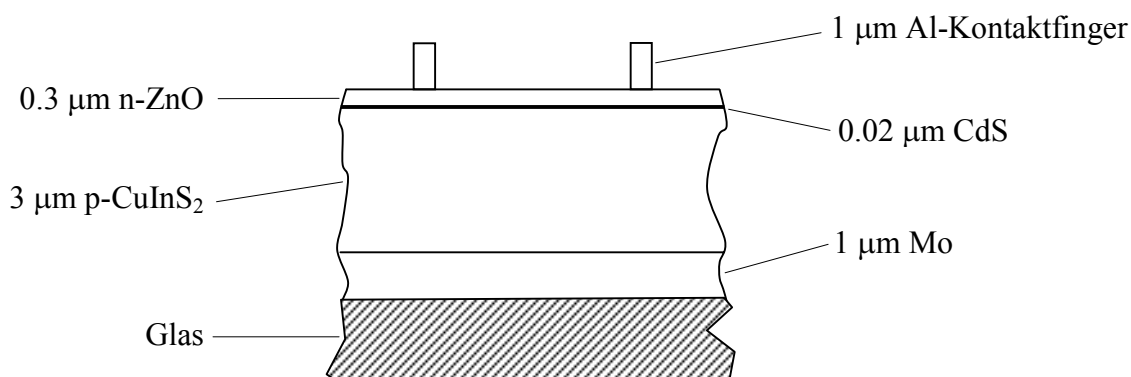


Abbildung 1.7: Schematischer Aufbau einer effizienten Solarzelle mit CuInS₂ [5].

Die Solarzelle wird auf einem Glassubstrat als Trägermaterial aufgebaut. Dazu wird in einem ersten Schritt eine 1 µm dicke Mo-Schicht als Rückkontakt mittels Sputterabscheidung aufgebracht. Im nächsten Schritt wird der CuInS₂-Absorber präpariert. Hierzu stehen mehrere Techniken, wie z.B. die physikalische Gasphasen-Abscheidung (*engl. PVD: physical vapor deposition*) oder das schnelle Tempern von Cu-In-Filmen in reaktiver Schwefelatmosphäre (*engl. RTP: rapid thermal processing*) zur Auswahl. Alle Verfahren profitieren davon, daß in einem Cu-reichen Abscheidungsprozeß an der Oberfläche Cu_xS ($x = 1...2$) segregiert und p-leitendes CuInS₂ übrig bleibt. Diese Oberflächenfremdphase muß jedoch entfernt werden, da vor allem CuS als stark degenerierter Halbleiter mit hoher Leitfähigkeit interne Kurzsschlüsse verursacht und die Zelle unbrauchbar macht. Deshalb wird die Cu_xS-Schicht mittels einer cyanidhaltigen Lösung, wie z.B. KCN_{aq} entfernt, ohne den CuInS₂-Absorber anzugreifen. Danach erfolgt die Abscheidung einer sehr dünnen Lage CdS im chemischen Tauchbad (*engl. CBD: chemical bath deposition*). In weiteren Prozessschritten wird dann die Heterostruktur mit einer leitenden, transparenten Al-dotierten ZnO-Schicht passiviert und mit Al-Kontakten versehen. Es ist zu erkennen, daß der gesamte Aufbau mit etwa 5 µm sehr dünn ist und der Herstellungsprozeß somit sehr energie- und materialsparend durchgeführt werden kann. In einem industriellen Prozeß könnten damit die Produktionskosten deutlich gesenkt werden.

Leider liegt die Leerlaufspannung U_L bei den besten Zellen mit CuInS_2 noch etwa 400 mV unterhalb der theoretisch erreichbaren Obergrenze von etwa 1100 mV und ist damit deutlich schlechter als bei CuInSe_2 -Zellen. Als Ursache hierfür müssen materialspezifische Gründe angenommen werden, da der Herstellungsprozeß für beide Zelltypen gleich ist. Vermutet werden eine schlechtere Bandanpassung am $\text{CuInS}_2/\text{CdS}$ -Heteroübergang [11] sowie hohe Rekombinationsverluste innerhalb der Raumladungszone an der $\text{CuInS}_2/\text{CdS}$ -Grenzfläche [12]. Mit Photospannungen von über 1 V könnten im Vergleich zur CuInSe_2 -Zelle bei niedrigeren Photoströmen Wirkungsgrade von über 16% erzielt werden. Dies würde die Verschaltung von Einzelzellen zu Solarmodulen stark vereinfachen. Ein weiterer Vorteil, der für CuInS_2 spricht, ist a) die geringere Giftigkeit von Schwefel gegenüber Selen und b) die größeren Vorkommen an Schwefel gegenüber dem Spurenelement Selen. Des weiteren wird versucht, das giftige Schwermetall Cd in der CdS-Schicht durch weniger giftige und geeignete Metalle, wie z.B. Zn zu ersetzen [13]. Dagegen bleibt die Abwasserproblematik bei der Verwendung cyanidhaltiger Lösungen weiterhin bestehen. Bisher steht noch keine umweltfreundliche Lösung zur Verfügung, um die CuS-Schicht zu entfernen, ohne die darunter liegende CuInS_2 -Schicht anzugreifen. Erste elektrochemische Versuche mit zyklischer Voltametrie in K_2SO_4 -Lösung als Elektrolyten zeigen jedoch viel versprechende Ansätze einer Lösung dieses Problems [14].

Die Herstellung ternärer Halbleiter ist im Vergleich zu ihren binären Verwandten deutlich komplexer, da die Möglichkeit der Bildung von Kristalldefekten stark von der Anzahl der Spezies abhängt, bedingt durch die Zunahme der Konfigurationsentropie. Auf der anderen Seite bietet ein ternäres System die Möglichkeit, durch gezielte Substitution eines der beteiligten Elemente durch ein anderes derselben Gruppe des Periodensystems die physikalischen Eigenschaften des Halbleitermaterials kontinuierlich zu beeinflussen. Damit lassen sich die Bandlücke E_g und die Gitterkonstante a des Kristalls direkt kontrollieren. Dies wird für die Entwicklung speziell angepaßter Halbleiterstrukturen, wie z.B. Laserdioden mit einer bestimmter Wellenlänge oder optische Sensoren mit einer hohen Empfindlichkeit in einem bestimmten Wellenlängenbereich ausgenutzt. Ebenso können damit Solarzellen an das Sonnenspektrum angepaßt und hinsichtlich des Wirkungsgrades optimiert werden. Zu nennen ist die sogenannte CIGSSe-Dünnschichtsolarzelle ($\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_{2y}\text{Se}_{2(1-y)}$), bei der durch Beimischung von Ga und S zu CuInSe_2 die Bandlücke optimal an das Sonnenspektrum angepaßt wird. Eine weitere Möglichkeit, den Wirkungsgrad einer Solarzelle zu steigern, ergibt sich aus der Verwendung von Absorbern mit einem schichtdickenabhängigen Bandlückengradienten. Eine einfache Variante dieses Aufbaus stellt die sogenannte Tandem-Solarzelle dar. Bei dieser wird durch die Kombination eines Absorbers größerer Bandlücke (z.B.

Cu(InGa)S₂ mit $E_g \geq 1.5$ eV) mit einem Absorber kleinerer Bandlücke (z.B. CuInSe₂ mit $E_g \cong 1.0$ eV) eine effizientere Lichtsammlung erreicht [15].

Es zeigt sich jedoch, daß mit zunehmender Anzahl der chemischen Elemente im Absorber der Herstellungsprozeß der Solarzelle komplizierter wird. Außerdem stellen innere Grenzflächen interne Widerstände dar und zeichnen sich für Verlustmechanismen verantwortlich, da in ihrem Bereich der Anteil an Kristalldefekten größer ist. Es spielt deshalb eine große Rolle, den Wachstumsprozeß einer Schicht von Anfang an zu verstehen, um ihren Herstellungsprozeß zu kontrollieren und gegebenenfalls zu optimieren. So ist z.B. immer noch nicht eindeutig geklärt, welchen Einfluß Na auf das Wachstum des CuInS₂-Absorbers hat und welche Rolle die Elemente Cd, Na bzw. O₂ bei der Passivierung von Korngrenzen spielen [16]. Bei der Antwort auf diese Fragen kann die Epitaxie eine wichtige Rolle spielen.

1.3 Warum Epitaxie?

Das allgemeine Prinzip der Epitaxie beruht auf der Abscheidung von kristallinen Schichten auf kristallinen Substraten. Dabei wird zwischen Homoepitaxie, bei der das Substratmaterial und das aufzubringende Material identisch sind und Heteroepitaxie, bei der diese nicht identisch sind, unterschieden. Das Ziel der Epitaxie ist, einkristalline Filme geringer Defektdichte zu präparieren, indem der ordnende Einfluß des Substrates ausnutzt wird. Im Gegensatz zu den polykristallinen Absorberschichten in einer CuInS₂-Solarzellen sind diese Schichten sehr homogen und können als Modellsysteme für ausgewählte Fragestellungen herangezogen werden. Durch entsprechende Wahl des Substrates läßt sich der Parameterraum einschränken, wodurch sich physikalische Problemstellungen gezielt untersuchen lassen. Dies kann zu einer verbesserten Kontrolle beim Wachstum der Schichten oder gar zur Entwicklung von neuen Herstellungsverfahren führen.

Die Qualität der aufgetragenen Schicht hängt sehr stark von der Anfangsphase des Filmwachstums ab. Dabei spielen vor allem strukturelle Gegebenheiten eine große Rolle. Zu nennen sind Gitterfehlpassung und Symmetrieanpassung von Substrat und Film [17]. Diese Faktoren werden durch die Wahl von Substrat und Deposit beeinflußt. Des weiteren ist der Zustand des Substrats vor Beginn der Abscheidung sehr kritisch, da das Vorhandensein von Adsorbaten oder oxidierten Fremdphasen die initiale Wachstumsphase beeinflussen kann. Deshalb werden Experimente zur Epitaxie immer unter sehr reinen Bedingungen durchgeführt. Weit verbreitete Verfahren der Epitaxie sind Molekularstrahlepitaxie (*engl. MBE: molecular beam epitaxy*), Flüssigphasenepitaxie (*engl. LPE: liquid phase epitaxy*) und Gasphasenepitaxie (*engl. CVD: chemical vapor deposition*). Im folgenden wird die Molekularstrahlepitaxie näher erläutert, da diese Methode in der

vorliegenden Arbeit verwendet wurde. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß a) die Schichten im Ultrahochvakuum hergestellt werden und b) die Schichtdicke auf atomarer Skala kontrolliert werden kann. Dies ermöglicht nachfolgende, sehr empfindliche Untersuchungen mittels Elektronenbeugung (*engl. ED: electron diffraction*) und Photoelektronenspektroskopie (*engl. PES: photoelectron spectroscopy*), die ebenfalls nur unter Ultrahochvakuumbedingungen durchgeführt werden können. Damit lassen sich Fragen zum Einfluß der Grenzfläche auf das Schichtwachstum und Fragen zur Grenzflächenchemie beantworten [18]. Im Gegensatz zu klassischen Kristallzüchtungsverfahren findet der Wachstumsprozeß bei der Epitaxie fern vom thermodynamischen Gleichgewicht statt. Dies bietet die Möglichkeit, kinetisch kontrollierte Prozesse zu studieren und den Wachstumsprozeß durch gezieltes Aufbringen von Atomen einer anderen Spezies zu manipulieren. Eine weitere Konsequenz daraus ist das Verfahren der Atomlagenepitaxie (*engl. ALE: atomic layer epitaxy*) mit der Schichten und Strukturen im atomaren Maßstab hergestellt werden können [19].

Durch die Wahl eines geeigneten Substrates mit einer geeigneten Bandlücke sollte es möglich sein, einen photoaktiven Heterokontakt so zu präparieren, daß er aufgrund der Perfektion des CuInS_2 -Kristalls hohe Wirkungsgrade verspricht. Tatsächlich haben mittels Heteroepitaxie hergestellte Solarzellen mit einer GaInP/GaAs -Heterostruktur die zur Zeit besten Wirkungsgrade von über 30% [9]. Des weiteren können gute epitaktische, mittels MBE hergestellte CuInS_2 -Filme als Ausgangssubstrat für weitere Heteroepitaxie-Experimente verwendet werden. Dies stellt eine besonders interessante Option für zukünftige Untersuchungen dar, zumal CuInS_2 -Kristalle ausschließlich (011)-Oberflächen als Spaltflächen besitzen [20], die nicht den vermuteten (112)-Wachstumsflächen der polykristallinen CuInS_2 -Schichten in der Solarzelle entsprechen [21].

Die erste epitaktische CuInS_2 -Schicht wurde 1979 von Neumann durch schnelle thermische Verdampfung fein geriebener CuInS_2 -Kristalle (Flash-Verfahren) auf $\text{GaAs}(100)$ abgeschieden [22]. Erst 1995 wurde von weiteren, mittels MBE hergestellten, epitaktischen CuInS_2 -Filmen auf $\text{Si}(001)$ berichtet [23]. 1996 folgten Publikationen von MBE-gewachsenen CuInS_2 -Filmen, die auf S-terminierten und auf H-terminierten $\text{Si}(111)$ präpariert wurden [24, 25]. Ein Grund für die vergleichsweise späte Einführung der Molekularstrahlepitaxie mit CuInS_2 liegt an der grundlegenden Schwierigkeit, Schwefel vakuumtechnisch zu kontrollieren. Der hohe Partialdruck und die hohe Aggressivität von Schwefel waren bis dato der Grund für die Zurückhaltung in der Forschung. Eine verbesserte, verfügbare Technik und das hohe Potential von CuInS_2 für photovoltaische Anwendungen änderten die Situation und steigerten das Interesse an diesem Materialsystem. Grundlegende Probleme hinsichtlich der elektronischen Qualität der epitaktischen Filme sind jedoch noch un-

gelöst. So deuten Photolumineszenzmessungen (*engl. PL: photoluminescence*) an mittels MBE hergestellten CuInS_2 -Filmen auf Si(111) und Si(100) auf eine hohe Defektdichte hin, d.h. bandkanten nahe, excitonische Übergänge, wie sie von epitaktischen Schichten zu erwarten waren wurden bisher nicht gefunden. Die Ursache dafür kann nur im für die Heteroepitaxie verwendeten Materialsystem Si/ CuInS_2 liegen, da bei der Herstellung von CuInS_2 -Absorbern auf Molybdän mittels physikalischer Gasphasenabscheidung die Schichten vergleichsweise gute PL-Signale liefern, jedoch polykristallin aufwachsen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine bestehende MBE-Kammer hinsichtlich ihrer Handhabung bezüglich der Herstellung von CuInS_2 -Schichten optimiert. Zusätzlich wurde eine optische Apparatur aufgebaut, mit der sich in Echtzeit die Streuung und Reflexion am aufwachsenden Film ermitteln läßt. Es wurden epitaktische Schichten auf Silizium, auf SiGe-Mischkristallen mit unterschiedlicher Ge-Konzentration und auf GaAs hergestellt. Des weiteren wurde das initiale Wachstum von CuInS_2 auf Silizium sowie der Einfluß von Na auf das Wachstum untersucht. Als Analysemethoden kamen dabei Photoelektronenspektroskopie, Beugung niederenergetischer Elektronen, Rastersondenmikroskopie, Ionenrückstreuung, Photolumineszenz und Röntgendiffraktometrie zum Einsatz.

Die in 6 wissenschaftliche Kapitel gegliederte Arbeit beginnt in Kapitel 2 mit der Vorstellung der verwendeten Materialien und ihrer Eigenschaften. Im darauf folgenden Kapitel werden grundsätzliche Fragen zur Epitaxie bezogen auf das Materialsystem Si/ CuInS_2 oder GaAs/ CuInS_2 behandelt. Danach werden in Kapitel 4 die Versuchsanordnung und -durchführung sowie die Meßverfahren vorgestellt. Die Behandlung der experimentellen Ergebnisse erfolgt in den Kapiteln 5 bis 8. Dabei widmet sich Kapitel 5 bis 7 ausschließlich den Arbeiten auf Si und Kapitel 8 den Arbeiten auf GaAs. Neben der Bandanpassung des Si(111)/ CuInS_2 -Kontaktes wurde auch der Einfluß von Konzentrationen und Substratorientierungen auf das Wachstum untersucht. In diesem Zusammenhang ist vor allem der Einfluß der Grenzflächen (innere und äußere) auf das Wachstum zu nennen. Abschließend folgt die Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse der Heteroepitaxie von CuInS_2 auf Si und GaAs.

2 Verwendete Materialien

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Eigenschaften der verwendeten Materialien CuInS_2 , GaAs und Si vorgestellt. Dazu wird im ersten Unterkapitel der Verbindungshalbleiter CuInS_2 mit seinen strukturellen und elektronischen Eigenschaften behandelt. Im zweiten Unterkapitel folgt eine kurze Charakterisierung der Substratmaterialien Si, Ge und GaAs, soweit deren Eigenschaften für die Heteroepitaxie relevant sind.

2.1 Eigenschaften von CuInS_2

2.1.1 Kristallstruktur

Der Halbleiter CuInS_2 gehört zur Klasse der ternären Ib-IIIa-VIa₂-Verbindungen, die in der tetragonalen Chalkopyritstruktur (Raumgruppe $I \bar{4}2d$) kristallisieren [26]. Wie in Abbildung 2.1 ersichtlich ist, sind die Atome der I. oder der III. Gruppe jeweils von vier Atomen der VI. Gruppe umgeben. Die Atome der VI. Gruppe haben jeweils zwei Atomen der I. und III. Gruppe als nächste

Nachbarn. Des weiteren läßt sich die Chalkopyritstruktur mit Hilfe der Grimm-Sommerfeld'schen Regel¹ aus der Zinkblendestruktur und damit aus den Halbleitern der IV. Gruppe mit Diamantstruktur ableiten (Abbildung 2.2).

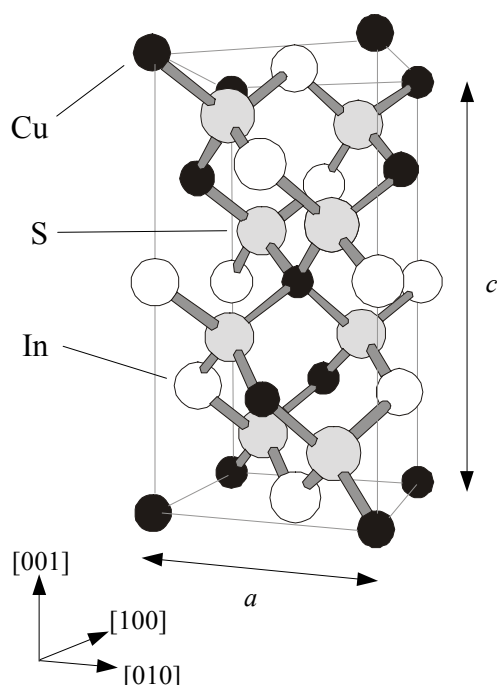


Abbildung 2.1: Kristallstruktur des Chalkopyrits CuInS_2 . Die Einheitszelle ist tetragonal aufgebaut (die Radien der dargestellten Atome sind der Übersichtlichkeit wegen maßstäblich verkleinert).

¹ Die Grimm-Sommerfeld'sche Regel besagt, daß die Zinkblende- und Wurtzitstruktur nur in solchen binären Verbindungen AB auftritt, deren Konstituenten A und B gleich weit von der Gruppe IVa im Periodensystem entfernt sind [27].

Die zu den ternären Ib-IIIa-VIa₂ Verbindungen isoelektronisch analogen binären Verbindungen sind die IIb-VIa-Verbindungen. In diesem Sinne bilden ZnS und CuInS₂ ein Paar isoelektronischer Verbindungen. Der Begriff isoelektronisch bezieht sich in diesem Bild auf die Valenzelektronenkonfiguration der beteiligten Elemente.

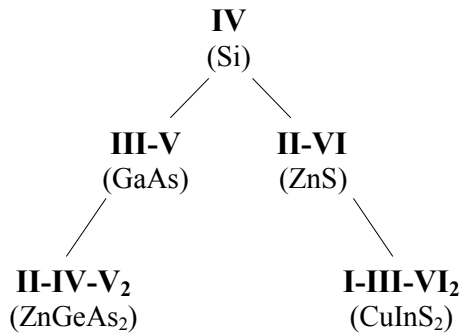


Abbildung 2.2: Bildung der ternären II-IV-V₂ und I-III-VI₂ Verbindungshalbleiter aus ihren binären III-V und II-VI Analoga [28] (in Klammern sind typische Vertreter der verschiedenen Klassen angegeben).

Analog zur Diamantstruktur sind die Atome der II-VI- und der I-III-VI₂-Verbindungen tetraedrisch koordiniert. Dabei geben vor allem die Atome der VI. Gruppe durch Hybridisierung die räumliche Grundstruktur vor. Im Gegensatz zu den Gruppe IV-Halbleitern Si und Ge, deren Bindungen homöopolar sind, besitzen die II-VI- und I-III-VI₂-Halbleiter kovalente Bindungen mit zum Teil ionischem Charakter. Daraus resultieren die Begriffe Kationenuntergitter für Bindungspartner mit geringerer Elektronendichte und Anionenuntergitter für Bindungspartner mit höherer Elektronendichte. Der Grad der Polarität in tetraedrisch koordinierten Kristallverbindungen lässt sich dabei mittels der Elektronegativitäten nach Phillips abschätzen.

Element:	¹⁴ Si	¹⁶ S	²⁹ Cu	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	⁴⁹ In
Elektronegativität:	1.41	1.87	0.79	1.13	1.35	1.57	0.99
Atomradius [Å]:	1.173	1.127	1.225	1.225	1.225	1.225	1.405
Atommasse [u]:	28.09	32.06	63.55	69.72	72.59	74.92	114.8
Valenzelektronenkonfiguration:	3s ² 3p ²	3s ² 3p ⁴	3d ¹⁰ 4s ¹	3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	4s ² 4p ²	3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹

Tabelle 2.1: Vergleich der Elektronegativitäten und der kovalenten Bindungsradien tetraedrisch koordinierter Bindungen ausgewählter Elemente (nach van Vechten und Phillips aus [26]) sowie deren Atommassen und Elektronenkonfigurationen im ungebundenen Zustand [29].

Für CuInS_2 bedeutet dies, daß das Kationenuntergitter aus Cu- und In-Atomen gebildet wird und das Anionenuntergitter aus S-Atomen besteht. Anhand von Tabelle 2.1 wird deutlich, daß die Cu-S-Bindung im CuInS_2 -Kristall polarer ist als die In-S-Bindung. Im Gegensatz zur Zinkblendestruktur der binären analogen II-VI-Halbleiter setzt sich das Kationenuntergitter der Chalkopyrite aus zwei unterschiedlichen Elementen zusammen. Dadurch ergeben sich folgende strukturellen sowie elektronischen Unterschiede gegenüber dem Zinkblende-Kristallgitter:

1. Die Elementarzelle der I-III-VI₂ ist doppelt so groß, wie die der binären II-VI-Analoga, d.h. sie ist nicht mehr kubisch, sondern tetragonal aufgebaut. Dies erklärt sich aus einer, die Chalkopyritstruktur bestimmenden Ordnung des Kationenuntergitters. An dieser Stelle muß erwähnt werden, daß die Möglichkeit unterschiedlicher periodischer Anordnungen der Kationen weitere Kristallstrukturen zuläßt (näheres dazu in Kapitel 2.1.2).
2. Das Verhältnis von c - zu a -Achse beim Chalkopyritkristall ist im Vergleich zum idealen Kristall ungleich 2. Die Ursache dafür ist in den unterschiedlichen Bindungslängen der Gruppe-I-VI-Elemente und der Gruppe-III-VI-Elemente zu suchen. Dies führt zu einer Verzerrung entlang der c -Achse, welche durch die Größe $\delta = 2 - c/a$ (tetragonalen Verzerrung) quantifiziert wird.
3. Die Position der Anionen weicht ebenfalls aufgrund der unterschiedlichen Bindungslängen der Gruppe-I-VI- und der Gruppe-III-VI-Elemente zueinander von der Position im Idealkristall ab. Dies macht sich in einer Auslenkung senkrecht zur c -Achse bemerkbar. Die Abweichung des Anions von der idealen x -Position (die x -Achse ist in diesem Fall parallel zur $[100]$ -Richtung) wird durch die Anionenverschiebung $\sigma = \frac{1}{4} - u$ angegeben.
4. Die direkte Bandlücke der I-III-VI₂-Halbleiter ist im Gegensatz zu ihren binären Analoga deutlich kleiner [26]. Dieser Effekt wird als Bandlückenanomalie bezeichnet [30] und hat seine Ursache erstens in strukturellen Gegebenheiten, bedingt durch veränderte Atompositionen gegenüber dem idealen Kristall (veränderter Potentialverlauf durch Kompression) und zweitens in einer geänderten Valenzelektronenkonfiguration der Kationen. Hier ist vor allem der Einfluß der Valenzelektronen der d-Schale der Elemente der I. Nebengruppe zu nennen, deren Spin-Bahn-Aufspaltung durch die p-d-Hybridisierung mit den Valenzelektronen der p-Schale der Elemente der VI. Gruppe zu einer kleineren Bandlücke führt [26].

Im Falle von CuInS_2 bedeutet dies, daß die tetragonale Einheitszelle etwas gestreckt ist ($\delta < 0$) und das S-Atom zu den Cu-Atomen entgegen der $[100]$ -Richtung verschoben ist ($\sigma < 0$). In Tabelle 2.2 sind die Literaturwerte der wichtigsten strukturellen Größen von CuInS_2 zusammengefaßt. Das c/a -

Verhältnis von CuInS_2 ist nahezu 2, d.h. δ ist sehr klein. Dies kann für die Heteroepitaxie von CuInS_2 auf $\text{Si}(100)$ von Nachteil sein, da die Keime gleichzeitig $[100]$ - oder $[001]$ -orientiert auf einem entsprechendem (100) -Substrat aufwachsen können. Dieser Aspekt wird jedoch noch ausführlich in Kapitel 3 behandelt.

a [Å]	c [Å]	δ [Å]	σ [Å]
5.528	11.08	-0.0158	-0.02

Tabelle 2.2: Werte für die Gitterkonstanten a und c , die tetragonale Verzerrung δ und die Anionenverschiebung σ von CuInS_2 in der Chalkopyritform [26, 31].

Im Vergleich zu anderen I-III-VI₂ Halbleitern haben alle bekannten Chalkopyrite mit Cu und In als Konstituenten (CuInS_2 und CuInSe_2) eine negative tetragonale Verzerrung δ und Anionenverschiebung σ [31]. Die Ursache dafür ist in den Größenverhältnissen der beteiligten Elemente zu suchen. So stellt Cu unter den bisher bekannten I-III-VI₂-Chalkopyriten das kleinste und leichteste Atom und In das größte und schwerste Atom seiner Gruppe dar.

2.1.2 Polytypen

Aufgrund der Möglichkeit der unterschiedlichen periodischen Anordnung der Atome der I. und der III. Gruppe im Kationenuntergitter der I-III-VI₂-Verbindungen lassen sich neue Strukturen ableiten, die, sofern sich die Strukturmodifikation nur in einer geänderten Stapelfolge sonst aber identischer Lagen darstellen läßt, Polytypen genannt werden. So wurden an epitaktischen CuInS_2 -Schichten zur Chalkopyritordnung koexistierende Phasen der sogenannten CuAu-Ordnung entdeckt, die mittels Elektronenbeugung nachgewiesen werden konnten [32-34]. Neben dieser Struktur werden zur Zeit noch weitere mögliche Polytypen diskutiert. Zu nennen sind die CuPt- und die Y2-Ordnung, die jedoch nicht an Chalkopyriten, sondern an den verwandten III-III-V₂-Verbindungen, wie z.B. GaInP_2 gefunden wurden [35]. In Abbildung 2.3 sind die unterschiedlichen Modifikationen dargestellt, anhand derer deutlich wird, daß Chalkopyrit und CuAu sowie CuPt und Y2 jeweils Elemente einer Klasse von Strukturen, den sogenannten Typ-a und Typ-b Polytypen sind. Diese lassen sich durch die Abfolge von speziellen, der Klasse zugrunde liegenden (001) -Ebenen darstellen, die, dem Polytyp entsprechend, von Lage zu Lage um den Vektor $\tau = (0.5 \cdot a, 0.5 \cdot a, 0)$ verschoben werden (siehe Abbildung 2.4).

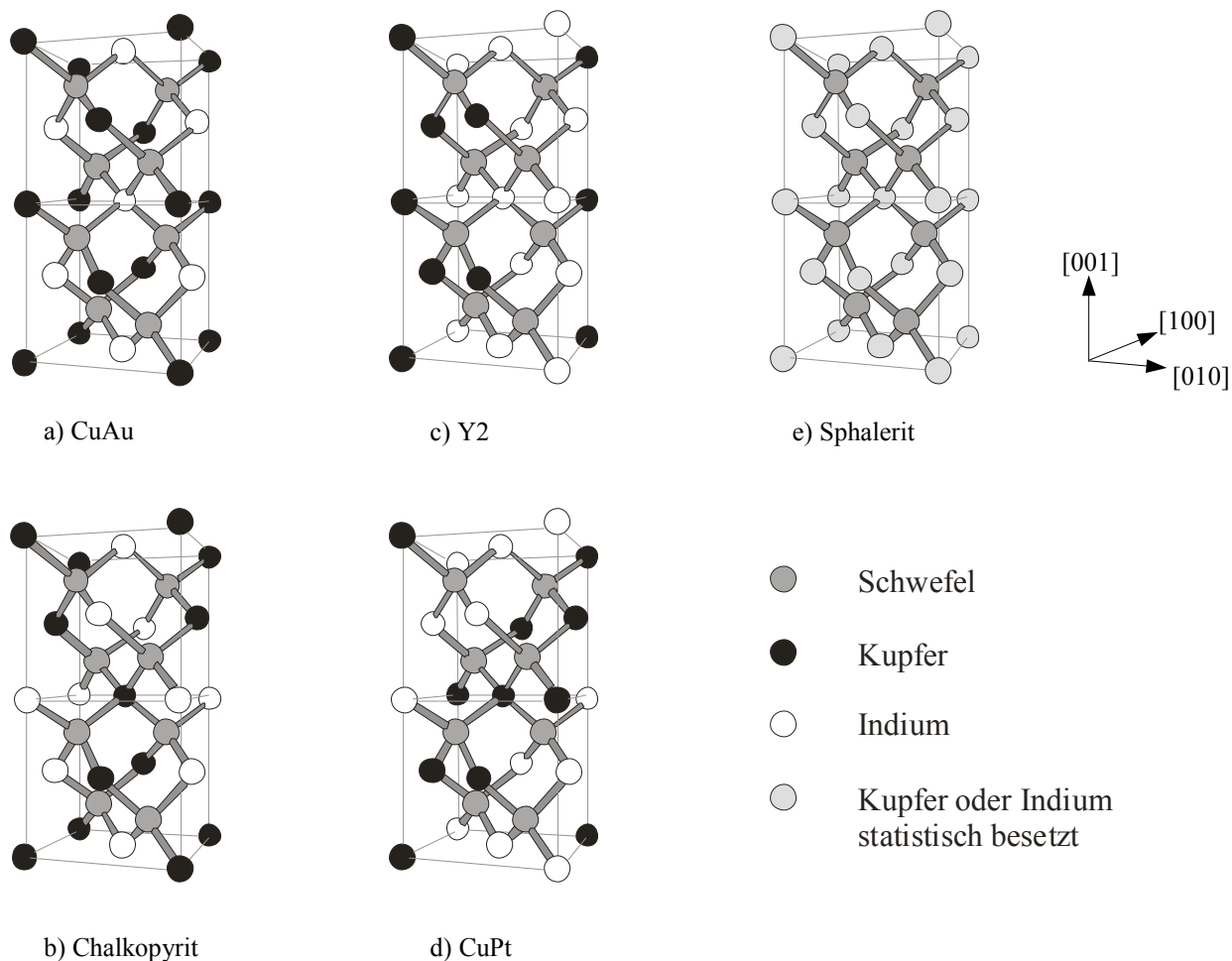


Abbildung 2.3: Kristallstrukturen von a) CuAu, b) Chalkopyrit, c) Y2, d) CuPt und e) Zinkblende. CuPt und Y2 gehören zu den Typ-a Polytypen, Chalkopyrit und CuAu zu den Typ-b Polytypen [36]. Zusätzlich ist die Sphaleritstruktur mit quasi ungeordnetem Kationenuntergitter angegeben.

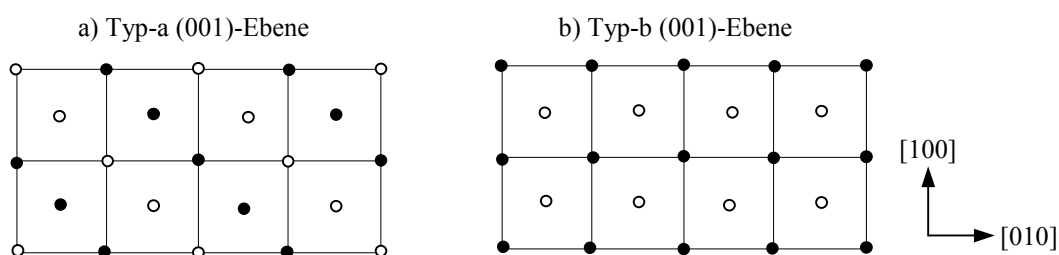


Abbildung 2.4: (001)-Ebenen zur Bildung der Typ-a und Typ-b Polytypen.

Die Chalkopyrit- und CuAu-Struktur wird demnach aus (001)-Ebenen des Typs b aufgebaut, bei denen sich Reihen gleicher Elemente in [100] und [010]-Richtung abwechseln. Außerdem bestehen bei Typ-b Polytypen die Bindungstetraeder um das zentrale S-Atom immer aus zwei Cu- und zwei

In-Atomen ($\text{Cu}_2\text{In}_2\text{S}$ -Cluster). Dagegen wird die CuPt- und Y2-Struktur aus (001)-Ebenen des Typs a aufgebaut, bei denen sich die Reihen gleicher Elemente nur in [110]-Richtung abwechseln. Dies führt bei Typ-a Polytypen zu zwei Sorten von Bindungstetraedern bestehend aus einem Cu- oder In- und drei In- oder drei Cu-Atomen ($\text{Cu}_1\text{In}_3\text{S}$ - oder $\text{Cu}_3\text{In}_1\text{S}$ -Cluster). Dadurch werden Verzerrungen induziert, die eine Abweichung von der tetragonalen Struktur bewirken und zu einem trigonalen System z.B. bei der CuPt-Struktur führen [37]. Zusätzlich ist in Abbildung 2.3 neben den wichtigsten Polytypen auch die Sphaleritstruktur angeführt, die aus einer statistischen Besetzung der fcc-Kationenuntergitterplätze mit In- und Cu-Atomen entsteht. In Tabelle 2.3 sind die Raumgruppen der Chalkopyrit-, der CuPt-, der CuAu-Ordnung und der Zinkblende zusammengefaßt.

Ordnungstyp:	Chalkopyrit	CuPt	CuAu	Sphalerit
Raumgruppe:	$I\bar{4}2d$	$R\ 3m$	$P\bar{4}2m$	$F\bar{4}3m$

Tabelle 2.3: Raumgruppen der wichtigsten Ordnungsstrukturen des CuInS_2 -Systems [38].

Die Koexistenz unterschiedlicher Phasen hängt stark von ihrer Bildungsenergie ab. Unter der Annahme idealer, stöchiometrischer Verhältnisse wurden von Wei und Mitarbeitern [37] im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (engl. *LDA: local density approximation*) und mit Hilfe eines eindimensionalen Ising-Modells (Spinmagnetismus) theoretische Berechnungen zur Bindungsenthalpie und zur Bandlücke der CuAu- und der CuPt-Ordnung bezüglich der Chalkopyritstruktur durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.4 zusammengefaßt.

Ordnungstyp:	ΔH [meV/Atom]	ΔE_g [eV]
CuAu	-2	-0.03
CuPt	-65	-1.09
Sphalerit	-166*	-
Chalkopyrit	0	0

Tabelle 2.4: Bildungsenthalpie ΔH und Bandlückenenergie ΔE_g der CuAu-, der CuPt- und der Sphaleritordnung (* gemessen bei 980 °C nach [39]) relativ zur Chalkopyritstruktur [33, 36, 37].

Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, daß die CuAu-Ordnung energetisch günstiger ist als die CuPt-Ordnung und der Unterschied in der Bildungsenthalpie ΔH von -2 meV/Atom (-0.193 kJ/

Mol) gegenüber der Chalkopyritphase sehr gering ausfällt. Damit läßt sich die im Experiment gefundene CuAu-Ordnung in dünnen epitaktischen CuInS₂-Filmen erklären [32-34]. Andererseits muß angemerkt werden, daß bei der Berechnung der Werte aus Tabelle 2.4 Grenzflächen und deren Einflüsse nicht berücksichtigt wurden. Diese spielen jedoch bei der Heteroepitaxie eine große Rolle und können unter Umständen die Ergebnisse stark beeinflussen und zu neuen Ordnungsstrukturen führen. Denkbar wären Polytypen, die z.B. in Zinkblende-basierenden Strukturen, wie der zu CuInS₂ analogen binären Verbindungen ZnS auftreten [40-43]. Diese zeichnen sich vor allem durch hexagonal/kubische Polytypen aus, die durch periodische Stapelfolgen von (111)-Ebenen entstehen. Bisher wurde jedoch noch nicht von solchen Ordnungsstrukturen in CuInS₂ berichtet.

2.1.3 Phasenbeziehungen im Cu-In-S System

Bei der Herstellung der ternären Verbindung CuInS₂ aus den Elementen Cu, In und S spielen thermodynamische Aspekte eine große Rolle. In Abhängigkeit von der Konzentration der einzelnen Spezies bilden sich unter Gleichgewichtsbedingungen stabile Phasen aus, die gemischt auftreten können. Aus der Gibb'schen Phasenregel (Gleichung (2.1)) folgt für ein ternäres System die Koexistenz von bis zu drei unterschiedlichen Phasen.

$$P + F \leq N + 2 \quad (2.1)$$

P : Anzahl der Phasen

F : Thermodynamische Freiheitsgrade

N : Anzahl der Komponenten des Systems

Die Anzahl der thermodynamischen Freiheitsgrade ergibt bei konstantem Druck und konstanter Temperatur den Wert $F = 2$; dies sind z.B. die unabhängigen Verhältnisse $[Cu]/[S]$ und $[In]/[S]$. Die Anzahl der Komponenten des Systems entspricht der Anzahl der beteiligten Elemente und ist $N = 3$. Damit können im Cu-In-S-System maximal $P = 3$ Phasen koexistieren. Dieser Sachverhalt läßt sich auch im Gibb'schen Phasendreieck darstellen (Abbildung 2.5). Die Eckpunkte des Dreiecks bilden die einzelnen Elemente Cu, In und S und jeder Punkt innerhalb des Dreiecks entspricht einer eindeutigen Zusammensetzung des Cu-In-S-Gemisches. Punkte mit der Stöchiometrie bekannter einphasiger Verbindungen sind durch sogenannte Konoden miteinander verbunden und unterteilen das gleichseitige Cu-In-S-Dreieck in weitere Dreiecke. Damit lassen sich die Phasenanteile einer beliebigen Cu-In-S-Mischung aus den Eckpunkten des Unterdreiecks angeben in dem der Punkt selber liegt.

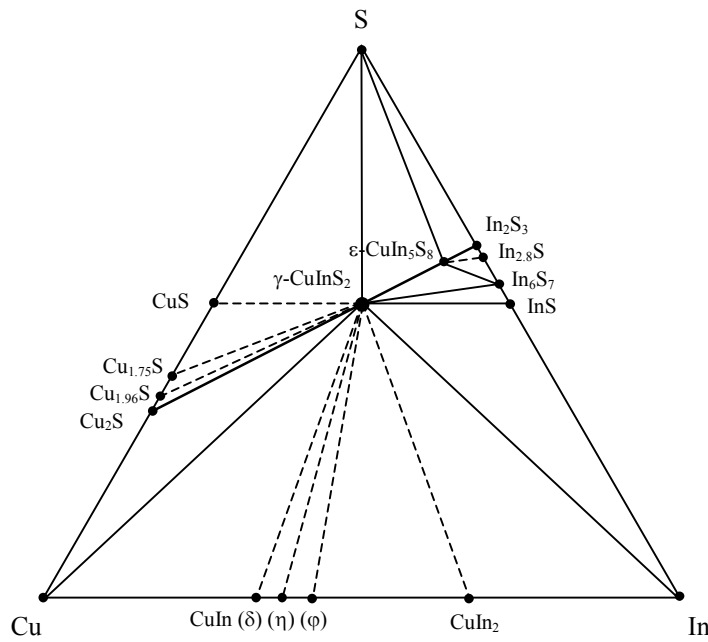


Abbildung 2.5: Gibb'sches Phasendreieck des Cu-In-S-Systems bei 298 K [45]. Die durchgezogenen Linien entsprechen Konoden, die experimentell bestimmt wurden. Die gestrichelten Linien dagegen weisen auf Konoden hin, die nicht direkt gemessen wurden, aber ihre Existenz stark vermutet wird [46].

Die Existenz der in [46] aus gestörter γ - γ Winkelkorrelation (*engl. PAC: perturbed angular correlation*) indirekt abgeleiteten Konoden konnte anhand einer thermochemischen Analyse mit konsistenten Werten für die Gibb'sche Freie Energie G° aller beteiligten Phasen verifiziert werden [45]. Die Daten von G° sind für der wichtigsten Verbindungen in Tabelle 2.5 zusammengefaßt.

Verbindung:	Cu_2S	CuInS_2	CuIn_5S_8	In_2S_3	CuS	InS	S	Cu
Freie Energie G° [kJ/Mol]:	-114.8	-315	-1150*	-404	-73.3	-154.4	-9.5	-9.9

Tabelle 2.5: Zusammenstellung der Freien Energie G° ausgewählter Verbindungen und Elemente im Cu-In-S-System für 298 K [45] (* aus thermochemischer Analyse gewonnen).

Wie aus Abbildung 2.5 ersichtlich, liegen beide ternären Verbindungen des Cu-In-S-Systems auf dem pseudobinären Cu_2S - In_2S_3 -Schnitt des Phasendreiecks. Dieser Schnitt ist dadurch gekennzeichnet, daß die Stöchiometrieabweichung Δs verschwindet.

$$\Delta s = \frac{2[\text{S}]}{[\text{Cu}] + 3[\text{In}]} - 1 \quad (2.2)$$

Formal beschreibt Gleichung (2.2) die Änderung der Stöchiometrie unter der Nebenbedingung, daß sich die Oxidationsstufen der beteiligten Spezies gegenüber denen des Cu_2S - In_2S_3 -Schnittes nicht ändern. Dies bedeutet, daß in der Nähe des CuInS_2 -Punktes im Falle von $\Delta s < 0$ der Mangel an

Schwefel durch das Fehlen von Cu-Atomen kompensiert wird. Im Falle von $\Delta s > 0$ kann der Überschuß an Schwefel durch den Austausch von In- durch Cu-Atome ausgeglichen werden. Eine weitere Größe zur Beschreibung des Kationenverhältnisses der Verbindung ist die Molekularitätsabweichung Δm :

$$\Delta m = \frac{[Cu]}{[In]} - 1 \quad (2.3)$$

Mit den Größen Δs und Δm lassen sich alle Punkte des Gibb'schen Phasendreiecks darstellen und auf den pseudobinären Cu_2S - In_2S_3 -Schnitt beziehen. Dieser ist in Abbildung 2.6 über der Temperatur dargestellt [39].

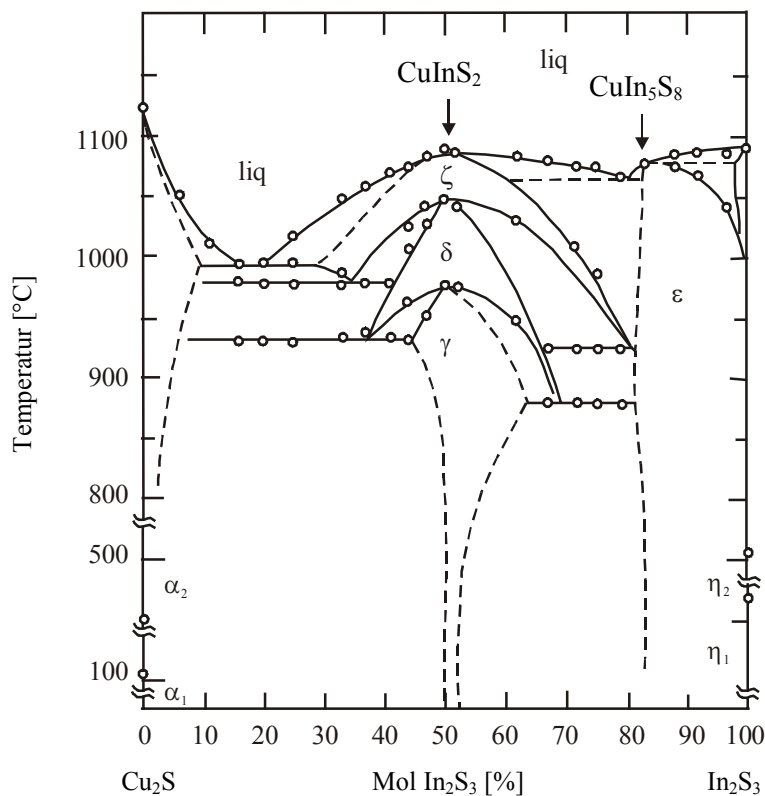
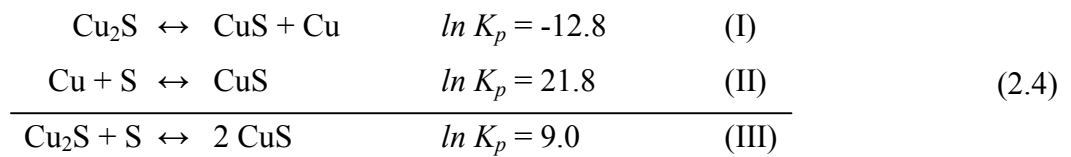


Abbildung 2.6: X-T-Phasendiagramm entlang des pseudobinären Cu_2S - In_2S_3 -Schnittes im Cu-In-S-System [39].

Am stöchiometrischen Punkt von CuInS_2 sind neben der bei Raumtemperatur stabilen γ -Phase, der Chalkopyrit-Phase zwei weitere, mit δ und ζ bezeichnete Hochtemperaturphasen zu erkennen. Der erste Phasenübergang findet bei einer Temperatur von 1253 K (975 °C) statt. Dabei handelt es sich um einen Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang bei dem das in der Chalkopyrit-Phase geordnete Cu-In-Kationenuntergitter in ein statistisch verteiltes Kationenuntergitter übergeht. Es entsteht eine Zinkblendestruktur mit kubischer Elementarzelle, die keine tetragonale Verzerrung mehr aufweist. Erhitzt man den Kristall weiter über 1320 K (1047 °C), so geht die Zinkblendestruktur der δ -Phase in die Wurtzitstruktur der ζ -Phase über. Der Schmelzpunkt von CuInS_2 liegt bei 1363 K (1090 °C).

Es wird deutlich, daß die Züchtung von CuInS_2 -Einkristallen aus der Schmelze durch die beiden Hochtemperaturphasenübergänge erschwert wird, da diese beim Abkühlen durchlaufen werden müssen. Das Phasendiagramm in Abbildung 2.6 zeigt auch, daß CuInS_2 einen breiten Existenzbereich besitzt, in dem im thermodynamischen Gleichgewicht trotz einer Abweichung von der idealen Stöchiometrie keine weitere Fremdphase auftritt. Dieser Bereich wird Homogenitätsbereich der Verbindung genannt und gibt an, in wie weit der Überschuß einer Spezies durch den Einbau von Kristalldefekten kompensiert wird. Für CuInS_2 wurde sowohl für Einkristalle als auch für dünne Schichten eine Ausdehnung des Homogenitätsbereiches von 2 % zur In-reichen Seite entlang des Cu_2S - In_2S_3 -Schnittes gefunden [39, 47]. Dies entspricht einer Molekularitätsabweichung von $\Delta m \approx -0.08$. Zur Cu-reichen Seite des selben Schnittes ist der Homogenitätsbereich nicht ausgedehnt, d.h. bei Cu-Überschuß müßte sofort Cu_2S als Fremdphase gebildet werden; dies wurde jedoch noch nicht beobachtet. Es liegt die Vermutung nahe, daß bei der Cu-reichen Herstellung von CuInS_2 das auftretende Cu_2S unter S-Überschuß sofort zu CuS umgewandelt und deswegen nicht nachgewiesen werden kann. Diese Vermutung wird durch folgende Überlegung bestätigt. Ausgangspunkt der Betrachtung sind die festkörperchemischen Reaktionen:



Man erkennt, daß Cu_2S nur unter Beteiligung von S zu CuS reagiert. In diesem Fall ist die aus Gleichung (2.5) und den entsprechenden Werten G° der Reaktionspartner (Tabelle 2.5) gewonnene Gleichgewichtskonstante $K_p > 1$ [19].

$$\ln K_p = \frac{-\Delta G^\circ}{R \cdot T} \tag{2.5}$$

Unter Beachtung des Cu-S-Phasendiagramms [48] ist dieser Prozeß jedoch nur unterhalb 780 K (507 °C) zu erwarten, da oberhalb dieser Temperatur keine eigene CuS -Phase existiert. Es wird deutlich, daß Prozeßbedingungen, wie Wachstumstemperatur oder Verlauf der Abkühlphase eine wichtige Rolle bei der Herstellung von CuInS_2 spielen.

Eine Ausdehnung des Homogenitätsbereiches zur Cu-reichen Seite wurde entlang der CuS - InS -Konode gefunden. In Abhängigkeit von der Herstellungsmethode reicht der Wert der Molekularität Δm von 0.08 für Volumeneinkristalle [39] bis 0.22 für dünne Filme [47]. Abbildung 2.7 zeigt den Homogenitätsbereich von CuInS_2 als vergrößerten Ausschnitt im Gibb'schen Phasendreieck.

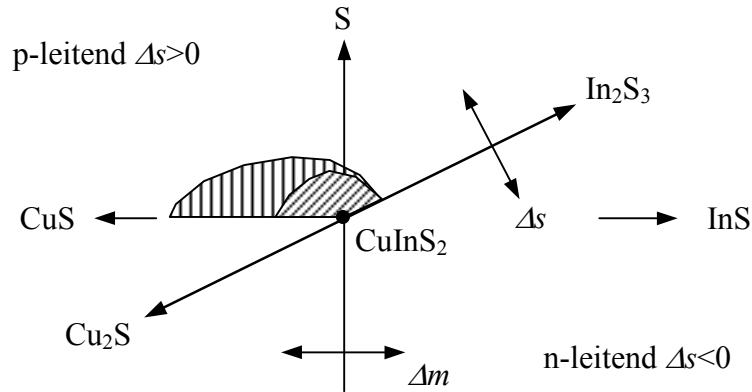


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Homogenitätsbereiches im Cu-In-S-Phasendreieck mit den Größen Δs und Δm . Unterschiedliche Schraffuren entsprechen unterschiedlichen Herstellungsverfahren (siehe Text).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich die stöchiometrische Herstellung der ternären Verbindung CuInS_2 als schwierig erweist, da der Überschuß einer Komponente innerhalb des vorliegenden Homogenitätsbereiches zum Einbau von Kristalldefekten und somit zu einer Beeinflussung der morphologischen und auch elektronischen Eigenschaften führt.

2.1.4 Elektronische Eigenschaften

CuInS_2 als ternärer Halbleiter besitzt eine direkte Bandlücke von $E_g = 1.53 \text{ eV}$ [26]. Dieser Wert ist im Vergleich zur Bandlücke der binären, analogen Mischverbindung $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ mit $E_g = 3.17 \text{ eV}$ [28] etwa um die Hälfte kleiner. Als Grund für diesen relativ großen Unterschied wurde von Shay und Mitarbeitern der zusätzliche Einfluß der Cu 3d-Zustände genannt, die zusammen mit den p-Zuständen des Chalkogens zu einer Anhebung der obersten Valenzbandzustände durch Hybridisierung und damit zu einer Verringerung der fundamentalen Bandlücke E_g führen [49]. Anhand systematischer Untersuchungen der Spin-Bahn-Aufspaltung Δ_{so} und Kristallfeldaufspaltung Δ_{cf} ausgewählter Ib-III-VI₂-Verbindungshalbleitern und ihrer binären, analogen Verbindungen lassen sich Abweichungen vom quasikubischen Modell nach Hopfield [50] durch den Einfluß der d-Niveaus an der Valenzbandoberkante erklären und quantifizieren. Mit Hilfe von Gleichung (2.6)

$$\Delta_{so} = \alpha \cdot \Delta_p + (1 - \alpha) \cdot \Delta_d \quad (2.6)$$

kann die p-d-Hybridisierung für CuInS_2 mit Δ_{so} als gemessene Spin-Bahn-Aufspaltung der ternären Verbindung, Δ_p als gemessene Spin-Bahn-Aufspaltung der binären, analogen Verbindung und Δ_d als

theoretischer Wert der Spin-Bahn-Aufspaltung des Cu-Atoms zu $\alpha \approx 40\%$ abgeschätzt werden. In Abbildung 2.8 ist schematisch die energetische Situation von CuInS_2 am Γ -Punkt unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplung und p-d-Hybridisierung dargestellt. Deutlich ist die Verringerung der Bandlücke durch die repulsive Wirkung der p-d-Hybridisierung auf die p- und d-Bänder zu erkennen.

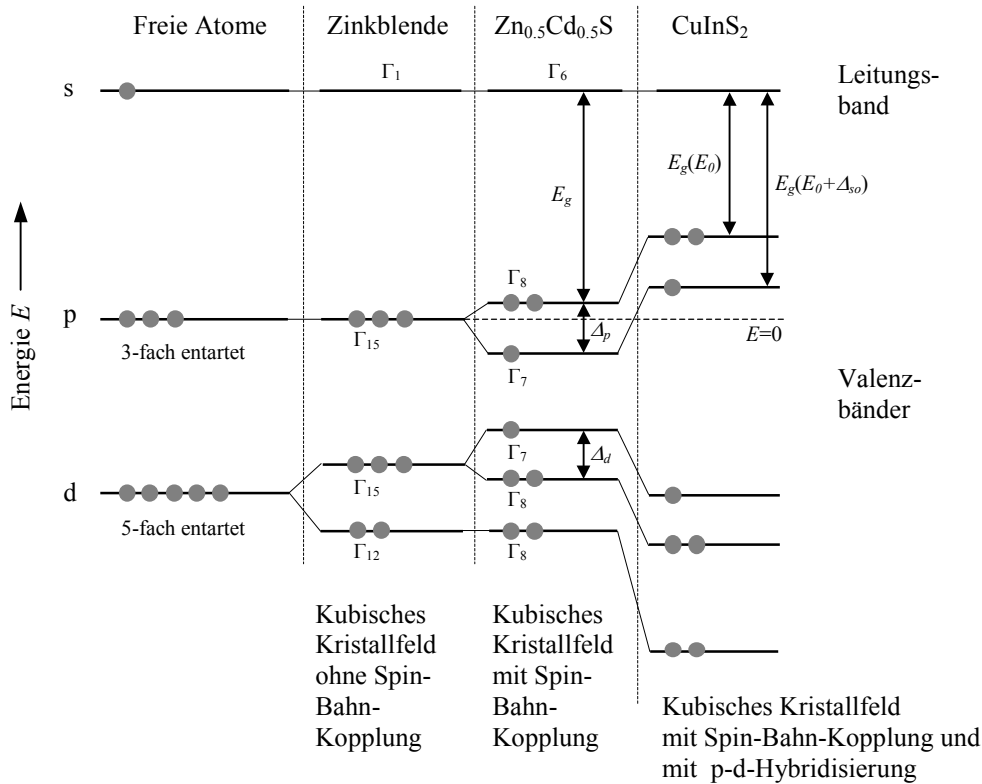


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des oberen Valenzbandes am Γ -Punkt unter Berücksichtigung von Kristallfeld, Spin-Bahn-Kopplung und p-d-Hybridisierung für $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ und für CuInS_2 [51].

Experimentelle Daten aus Elektroreflexionsmessungen ergeben für CuInS_2 als einzige der I-III-VI₂-Verbindungen einen negativen Wert $\Delta_{so} = -0.02$ eV für die Spin-Bahn-Aufspaltung [49, 52]. Damit ist das oberste Niveau des Valenzbandes entgegen Abbildung 2.8 nur einfach entartet. Die Kristallfeldaufspaltung Δ_{cf} hingegen ist so gering, daß sie innerhalb des Meßfehler vernachlässigt werden kann. Dies wird mit einem sehr kleinen Wert für die tetragonale Verzerrung $\delta = -0.0158$ erklärt [26]. Es wird deutlich, daß neben dem Einfluß der d-Schale der Elemente der I. Nebengruppe auch strukturelle Aspekte eine wichtige Rolle spielen.

Ausgehend von diesen Erkenntnissen wurden von Jaffe und Zunger selbstkonsistente Bandstrukturberechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie an I-III-VI₂-Verbindungen durchgeführt, die explizit den d-Anteil und strukturelle Gegebenheiten der Elementarzelle berücksichtigen [53]. Die Ergebnisse dieser Berechnungen bestätigen zum ersten Mal die Existenz eines direkten Übergangs am Γ -Punkt. Die theoretisch ermittelten Werte der Bandlücken E_g entsprechen jedoch nicht den gemessenen Werten und fallen um bis zu 1.5 eV zu gering aus; für CuInS₂ wird sogar ein negativer Wert angegeben (siehe Abbildung 2.9).

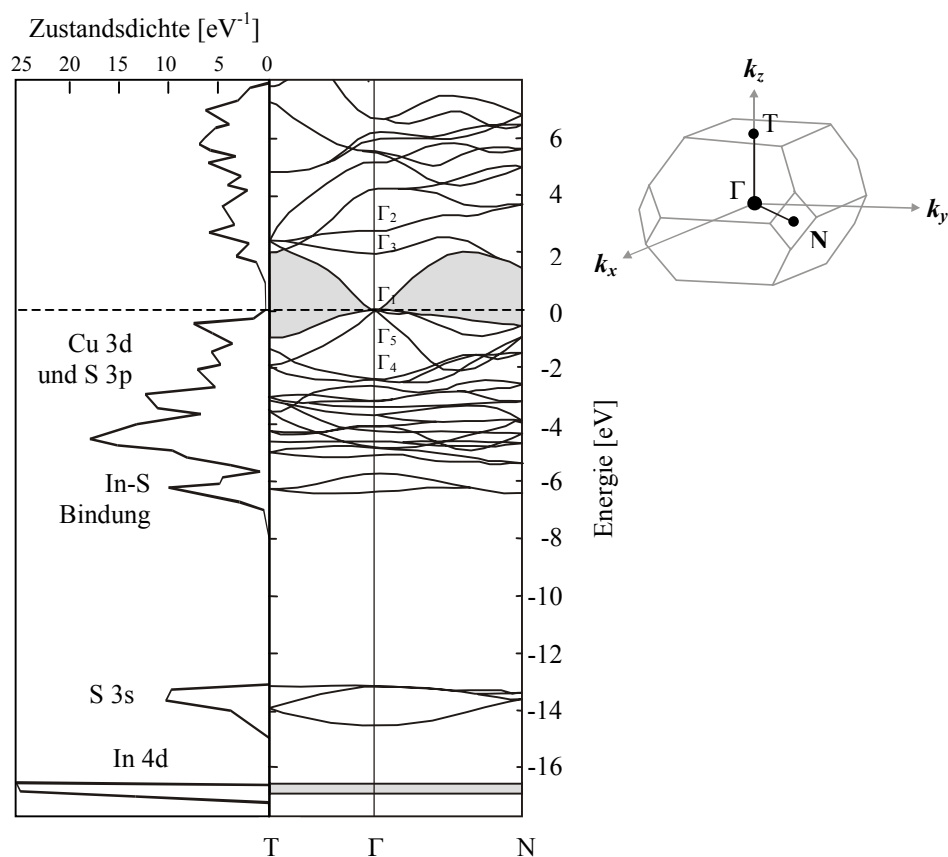


Abbildung 2.9: Elektronische Bandstruktur nach Jaffe und Zunger [53] mit daraus abgeleiteter Zustandsdichte und Brillouin-Zone der Chalkopyritstruktur [26].

Trotz der systematisch großen Abweichung der theoretisch berechneten Bandlücke von der tatsächlichen wird der Verlauf der Bandstruktur qualitativ richtig wieder gegeben. Es zeigt sich, daß die elektronische Struktur von CuInS₂ an der oberen Valenzbandkante vor allem aus Cu 3d- und S 3p-Zuständen gebildet wird. Im Anschluß daran folgen getrennt durch sogenannte heteropolare Bandlücken ein In-S-Band bei -6 eV und ein S 3s-Band bei -14 eV bis bei etwa -17 eV die ersten In 4d-Rumpfniveaus erscheinen. Anhand der Berechnungen wird deutlich, daß die Cu 4s- und die In 5s-Zustände aufgrund der p-d-Hybridisierung ins Leitungsband verschoben werden und somit im Grundzustand des Systems nicht besetzt sind. Aus XPS-Messungen (*engl. XPS: x-ray photo-*

emission spectroscopy) der Cu 2p- und In 3d-Rumpfniveaus kann geschlossen werden, daß die Cu-Atome eher als monovalente Kationen in der Valenzelektronenkonfiguration $3d^{10}4s^0$ und die In-Atome als trivalente Kationen in der Valenzelektronenkonfiguration $5s^05p^0$ vorliegen [53]. Damit entspricht die Wertigkeit der Elemente der ternären Verbindung CuInS_2 den Wertigkeiten der Elemente der binären Verbindungen auf dem quasibinären Schnitt. Unter der Annahme, daß Schwefel die Oxidationsstufe 2- besitzt gilt die Summenformel $\text{Cu}^{1+}\text{In}^{3+}\text{S}_2^{2-}$.

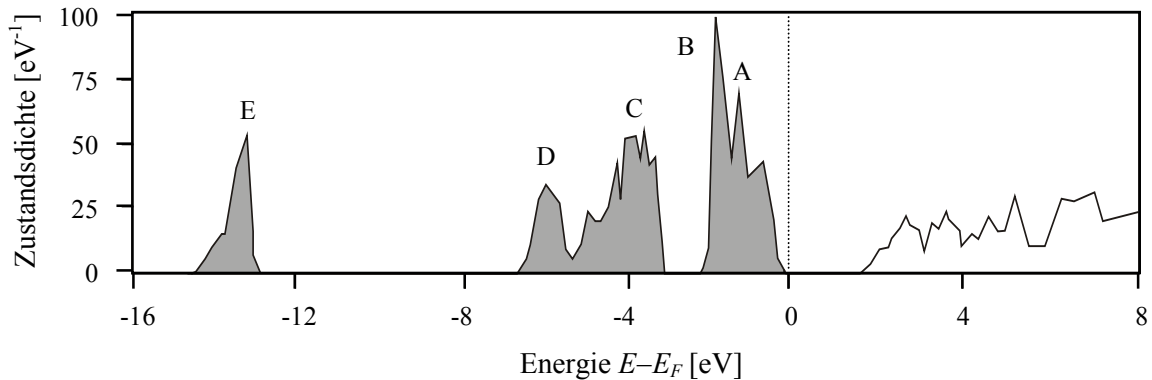


Abbildung 2.10: Theoretisch berechnete Elektronenzustandsdichte von CuInS_2 nach [54] im Bereich des Valenzbandmaximums.

Neuere ab-initio Bandstrukturberechnungen an CuInS_2 von Yamamoto und Mitarbeitern im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie verwenden die ASW-Methode (*engl. ASW: augmented spherical wave*) zur Lösung der effektiven Einteilchengleichung und ergeben präzisere Daten zur Valenzbandstruktur [54, 55]. Abbildung 2.10 zeigt die Elektronenzustandsdichte von CuInS_2 des oberen Valenzbandes. Es lassen sich fünf mit den Buchstaben A bis E gekennzeichnete Bereiche ausmachen, die folgenden Zuständen zugeordnet werden können. A: antibindende Cu 3d - S 3p-Zustände mit einem höheren Cu 3d-Anteil, B: nichtbindende Cu 3d-Zustände, C: bindende Cu 3d - S 3p-Zustände mit einem höheren S 3p-Anteil, D: bindende In 5s - S 3p-Zustände und E: S 3s-Zustände. Diese Strukturen stimmen relativ gut mit den von Neumann [56] berechneten Zustandsdichten des oberen Valenzbandes von CuInS_2 und den von Braun [57] und Scheer [58] an polykristallinen CuInS_2 -Schichten gemessenen UPS-Spektren (*engl. UPS: ultraviolett photo-emission spectroscopy*) überein. In Tabelle 2.6 sind die Ergebnisse der vorgestellten Untersuchungen zusammengefaßt. Die Übereinstimmung von Theorie und Praxis ist im Rahmen der Komplexität des behandelten Problems relativ gut. Es muß jedoch angemerkt werden, daß der Einfluß der Oberfläche in den theoretischen Arbeiten nicht berücksichtigt wurde und deshalb Abweichungen der experimentellen Daten möglich sind, zumal die angewandten Meßmethoden sehr oberflächenempfindlich sind.

Method	A	B	C	D	E	Ref.
Theorie	-	-	3.3/4.3	6.5	13.2	Jaffe und Zunger [53]
Theorie	1.2	1.9	3.3/4.1	5.1	12.6	Neumann u.a. [56]
Theorie	1.0	1.9	4.1	5.9	13.1	Yamamoto u.a. [54]
UPS	1.0	2.4	3.6	7.0	-	Braun u.a. [57]
UPS	1.0	2.7	3.4	7.1	-	Scheer u.a. [58]

Tabelle 2.6: Theoretische und experimentelle Energielagen der Strukturen A bis E am oberen Valenzband von CuInS₂ verschiedener Untersuchungen im Vergleich.

CuInS₂ besitzt mit $\alpha \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$ im Energiebereich oberhalb der Bandlücke einen im Vergleich zu den elementaren oder binären Halbleitern mit Diamant- oder Zinkblendestruktur sehr hohen Absorptionskoeffizienten [59]. Jaffe und Zunger führen dies erstens auf die direkte Bandlücke zurück, die Interbandübergänge ohne Phononenbeteiligung zuläßt und zweitens auf die Eigenschaft, daß beim Anregungsprozeß vom oberen Valenzband ins untere Leitungsband intraatomare Übergänge von Elektronen aus S 3p artigen Bändern dominieren, deren Wellenfunktionen im Anfangs- und Endzustand stark überlappen und somit zu einer hohen Übergangswahrscheinlichkeit mit entsprechender Oszillatorstärke führen [53]. Dies erklärt auch die geringere Temperaturabhängigkeit der Bandlücke E_g der Chalkopyrite gegenüber ihren binären Analoga bedingt durch thermische Ausdehnung.

2.1.5 Defekte und Dotierung

Die Herstellung von CuInS₂-Kristallen erweist sich nicht nur wegen der Breite des Homogenitätsbereiches als schwierig, sondern auch wegen der Eigenschaft intrinsische Defekte auszubilden. Diese treten selbst bei idealen stöchiometrischen Bedingungen auf und können die elektrischen Eigenschaften des Kristalls stark beeinflussen. Die einfachsten Defekte stellen sogenannten Punktdefekte dar, von denen in ternären Verbindungen prinzipiell 12 möglich sind. Im Falle von CuInS₂ sind dies 3 Leerstellen (V_{Cu} , V_{In} , V_{S}), 6 Antistrukturplätze (Cu_{In} , Cu_{S} , In_{Cu} , In_{S} , S_{Cu} , S_{In}) und 3 Zwischengitterplätze (Cu_i , In_i , S_i). Da das Auftreten der Antistrukturdefekte (*engl. Antisites*) Cu_{S} , In_{S} , S_{Cu} und S_{In} wegen ihrer hohen Bildungsenergie unwahrscheinlich ist [60], verbleiben im CuInS₂-Kristall noch 8 Punktdefekte, die in Tabelle 2.7 zusammengefaßt sind. Diese Defekte verhalten sich für $\Delta s > 0$ als Akzeptoren und für $\Delta s < 0$ als Donatoren (Abbildung 2.7). Fast immer treten in CuInS₂ Akzeptor- und Donatordefekte gleichzeitig auf und führen zu einem stark kompensierten Halbleiter.

Defekt	Donator/ Akzeptor	Δs	Δm	Ionisations- energie [meV]	Methode	Ref.
S_i	Akzeptor	$\Delta s > 0$	$\Delta m > 0$	170-180	BAS ¹	[61]
Cu_i	Donator	$\Delta s < 0$	$\Delta m > 0$?		
In_i	Donator	$\Delta s < 0$	$\Delta m < 0$	70	PL ²	[60]
V_S	Donator	$\Delta s < 0$	$\Delta m > 0$	35	PL	[60]
V_{Cu}	Akzeptor	$\Delta s > 0$	$\Delta m < 0$	80-100	BAS, PL	[61], [60]
V_{In}	Akzeptor	$\Delta s > 0$	$\Delta m > 0$	150	PL	[62] ³
Cu_{In}	Akzeptor	$\Delta s > 0$	$\Delta m > 0$	150	PL	[62] ³
In_{Cu}	Donator	$\Delta s < 0$	$\Delta m < 0$	110-145	BAS, PL	[61], [60]

Tabelle 2.7: Zusammenstellung von möglichen Punktdefekten in $CuInS_2$. (¹engl. BAS: Brewsterangle spectroscopy, ²PL: photoluminescence, ³keine eindeutige Zuordnung von V_{In} oder Cu_{In})

Die Identifikation und Zuordnung der Defekte zu einer bestimmten Bindungsenergie erweist sich als schwierig und ist nicht immer eindeutig. Außerdem streuen die Energielagen in Abhängigkeit von der Meßmethode und dem Herstellungsverfahren der verwendeten Kristalle deutlich, so daß nur die S_i^- , In_i^- , V_S^- , V_{Cu}^- und In_{Cu} -Defekte als gesichert betrachtet werden können.

Im Gegensatz zur Photolumineszenz (PL), bei der nur strahlende Übergänge von zuvor angeregten Defektzuständen in tiefere Zustände beobachtet werden, ist bei der Brewsterwinkelspektroskopie die direkte Anregung von Defektzuständen in höhere Zustände der Bandlücke möglich und wegen der hohen Empfindlichkeit der Meßanordnung nachweisbar. Auf diese Weise wurden zwei weitere Defekte an einkristallinen Proben gefunden [61], die in Abbildung 2.11 mit D_1 und D_2 gekennzeichnet sind. Eine Erklärung für diese tiefen Störstellen wird erstmals von Krustok und Mitarbeitern vorgeschlagen [63, 64]. Anhand einfacher Berechnungen vermuten sie, daß Donator-Akzeptor-Paare (engl. DAP: donor-acceptor-pair) bestehend aus einem tiefliegenden Cu_i^- -Donatordefekt und einfach geladenen Akzeptordefekten als nächste oder übernächste Nachbarn zu Übergängen im Energiebereich $E < E_g - 0.6$ eV führen.

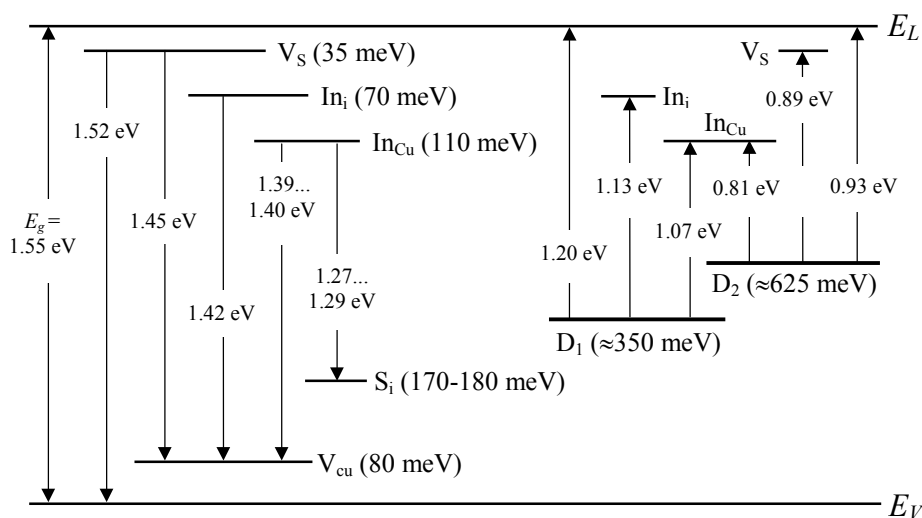


Abbildung 2.11: Energiediagramm der Defektniveaus innerhalb der Bandlücke an CuInS_2 nach [61].

Grundsätzlich wird im Chalkopyritgitter zwischen zwei verschiedenen Zwischengitterplätzen (*engl. interstitials*) unterschieden. Wie aus Abbildung 2.12 ersichtlich, liegt der erste Interstitialdefekt i_1 an der Position $(1/2, 1/2, 1/4)$ und ist von 4 Anionen und 6 Kationen umgeben. Der zweite Interstitialdefekt i_2 ist an der Position $(3/4, 3/4, 3/8)$ zu finden und hat 4 Kationen und 6 Anionen als nächste Nachbarn (siehe Abbildung 2.12). Anhand dieses einfachen Modells lassen sich Defekt-konfigurationen auf ihre Plausibilität prüfen. So ist die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von $\text{S}_i(i_1)\text{-V}_{\text{S-}}$, $\text{In}_i(i_2)\text{-V}_{\text{In-}}$ oder $\text{Cu}_i(i_2)\text{-V}_{\text{Cu-}}$ -Komplexen innerhalb eines Tetraeders sehr gering, da das Interstitial-Atom sofort die direkt benachbarte Fehlstelle besetzen würde.

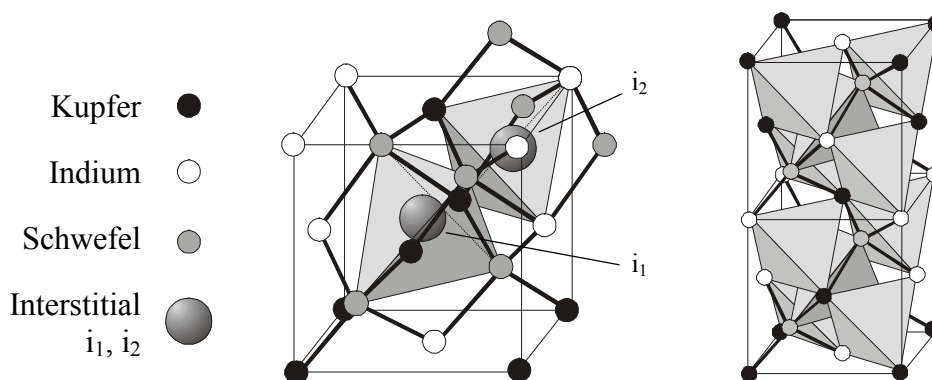
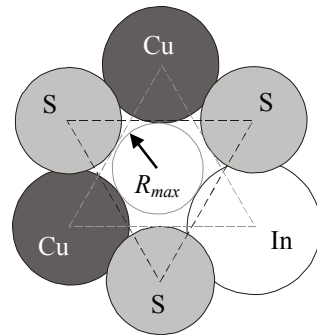


Abbildung 2.12: Lage der Interstitial-Defekte i_1 und i_2 in der Elementarzelle von CuInS_2 .

Des weiteren sind die direkten Diffusionspfade über Zwischengitterplätze zu erkennen. So kann sich ein Atom im Gitter nur direkt von einem Interstitial des Typs i_1 zu einem Interstitial des Typs i_2

oder anders herum bewegen. Dabei muß es jeweils durch die aneinander grenzenden Stirnflächen benachbarter Tetraederlücken, die entweder von 3 S-Atomen, 2 Cu-Atomen und 1 In-Atom oder 1 Cu-Atom und 2 In-Atomen umgeben sind. Unter der Annahme, daß die Atome des Kristallgitters als harte Kugeln mit entsprechenden Bindungsradien betrachtet werden, läßt sich der maximale Radius R_{max} eines kugelförmigen Atoms bestimmen, welches gerade noch durch diese Lücken paßt (siehe Abbildung 2.13).



1. Lage: Anionen (3x S)
2. Lage: Kationen (2x Cu, 1x In)

Abbildung 2.13: Blick von Position $(1/2, 1/2, 3/4)$ der tetragonalen Elementarzelle in Richtung $[112]$. Die Größenverhältnisse entsprechen denen im Kristall.

Mit den Werten der kovalenten Bindungsradien tetraedrisch koordinierter Bindungen für S-, Cu- und In-Atome aus Tabelle 2.1 und der Gitterkonstanten a ergibt sich aus einfachen geometrischen Überlegungen unter Vernachlässigung der Anionenverschiebung σ und der tetragonalen Verzerrung δ der maximale Radius R_{max} . Tabelle 2.8 zeigt die Ergebnisse für unterschiedliche Tetraederflächen.

Konfiguration der Tetraederfläche	3x S	3x Cu	3x In	2x Cu, 1x In	2x In, 1x Cu
R_{max} [Å]	1.13	1.03	0.85	0.97	0.91

Tabelle 2.8: Maximaler Radius R_{max} eines kugelförmigen Teilchens, welches gerade noch durch die Tetraederlücke kommt.

Mit Hilfe der Atom- bzw. Ionenradien von Cu, In und S läßt sich überprüfen, welche Spezies durch die Tetraederlücke kommt. In Tabelle 2.9 sind die Werte der entsprechenden Radien zusammengefaßt.

Element/Ion	Cu	Cu ⁺	In	In ³⁺	S	S ²⁻
Radius [Å]	1.28	0.96	1.36	0.81	1.04	1.90

Tabelle 2.9: Atom- und Ionenradien von S, Cu und In nach [65].

Aus dem Vergleich der Radien von Tabelle 2.8 und Tabelle 2.9 folgt, daß nur Cu^+ - oder In^{3+} -Ionen in der Lage sind, die Zwischengitterplätze über die angrenzenden Tetraederflächen zu wechseln. Da die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von In^{3+} -Ionen aus energetischen Gründen gering ist, bleibt nur noch das Cu-Atom, bzw. das Cu^+ -Ion für die weitere Betrachtung. Geht man vom Cu_i -Defekt als tiefliegenden Donator aus, so kann das vorerst neutrale Cu-Atom sein 4 s^1 -Elektron an ein ebenfalls tieferliegendes Akzeptorniveau abgeben, sofern die Defektdichte groß genug ist und es zu einem Überlapp der Wellenfunktionen beider Niveaus kommt. Das zuvor in der Tetraederlücke gefangene Cu-Atom kann nun aufgrund seiner geringeren Größe durch den Kristall diffundieren [66, 67]. In Abbildung 2.14 ist dieser Vorgang in der Bandlücke schematisch dargestellt.

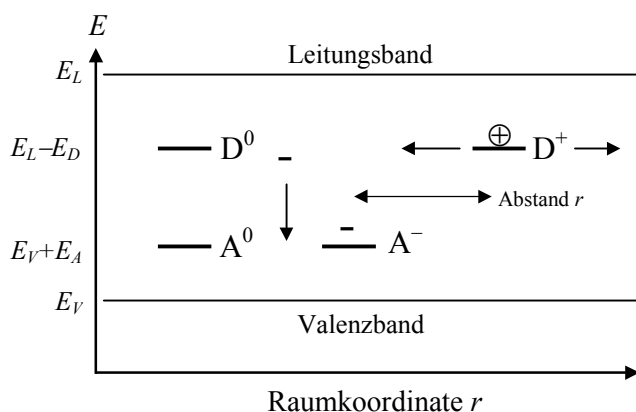


Abbildung 2.14: Energetische Situation des tiefliegenden, ionisierten Cu_i -Donator-Defekts in CuInS_2 . Die Pfeile nach links und nach rechts deuten an, daß sich der Defekt bewegen kann. Ungeladene Defektzustände sind als A^0 bzw. D^0 , geladene als A^- und D^+ gekennzeichnet.

Aus diesem Bild folgt, daß in den Kristall eingebaute V_{Cu} -Defekte durch bewegliche Cu_i -Defekte neutralisiert werden können. Darüber hinaus wirken negativ geladene Akzeptordefekte anziehend auf positiv geladene Cu_i -Defekte, so daß weitere Defektkomplexe entstehen. Dies könnte die Ursache dafür sein, daß Cu_i -Defekte bisher noch nicht eindeutig nachgewiesen werden konnten. Weiter ist aus Abbildung 2.12 zu entnehmen, daß die Cu^+ -Ionen im idealen CuInS_2 -Kristall nur in $[100]$ - oder $[010]$ -Richtung wandern können, nicht aber in $[001]$ -Richtung. Dies hat zur Folge, daß sich die Cu^+ -Ionen gegenüber den ortsfesten Akzeptordefekten lagenweise so verteilen, daß ihre potentielle elektrische Energie minimal wird und sich ein mittlerer Abstand r zwischen Akzeptor und Donator einstellt. Damit lassen sich die relativ breiten Strukturen im Photolumineszenzspektrum dünner epitaktischer CuInS_2 -Filme unterhalb 1.2 eV als geladene DAP-Übergänge mit der möglichen Beteiligung eines Cu_i -Defektes bei etwa 0.5 eV und einem stark variierenden Coulomb-Anteil erklären [68]. Neuere Untersuchungen mittels Admittanz-Spektroskopie (*engl. AS: admittance spectroscopy and DLTS: deep level transient spectroscopy*) an polykristallinen CuInS_2 -

Dünnsolarzellen ergeben tiefe Störstellen bei 0.3 eV und 0.5 eV, die als Einfangzentren (*engl. traps*) für Majoritätsladungsträger in p-CuInS₂ gedeutet werden [69]. Außerdem finden Herberholz und Mitarbeiter an unterschiedlich präparierten CuGaSe₂-, CuInSe₂-, Cu(Ga,In)Se₂- und CuInS₂-Dünnschichtsolarzellen die Gültigkeit der Meyer-Neldel'schen Regel für die Aktivierungsenergie tiefer Störstellen [70]. Sie kommen zu dem Schluß, daß bei den Cu-reichen Proben die untersuchten Defekte im Gegensatz zu den In-reichen Proben alle den gleichen physikalischen Ursprung haben müssen. Die Vermutung liegt Nahe, daß es sich im Cu-reichen Regime um tiefliegende Cu_i-Defekte handelt.

Ist die Defektdichte im CuInS₂-Kristall zu groß, d.h. ist der Halbleiter hochkompensiert, dann können die einzelnen Defekte nicht mehr isoliert betrachtet werden. Geladene Akzeptor-Donator-Paare bilden elektrische Potentiale aus, welche durch die vorhandenen Majoritätsladungsträger nicht mehr genügend abgeschirmt werden können. Es kommt zu lokalen Bandverbiegungen durch Potentialfluktuationen. In Abbildung 2.15 ist die Situation für hochdotiertes und stark kompensiertes p-CuInS₂ dargestellt.

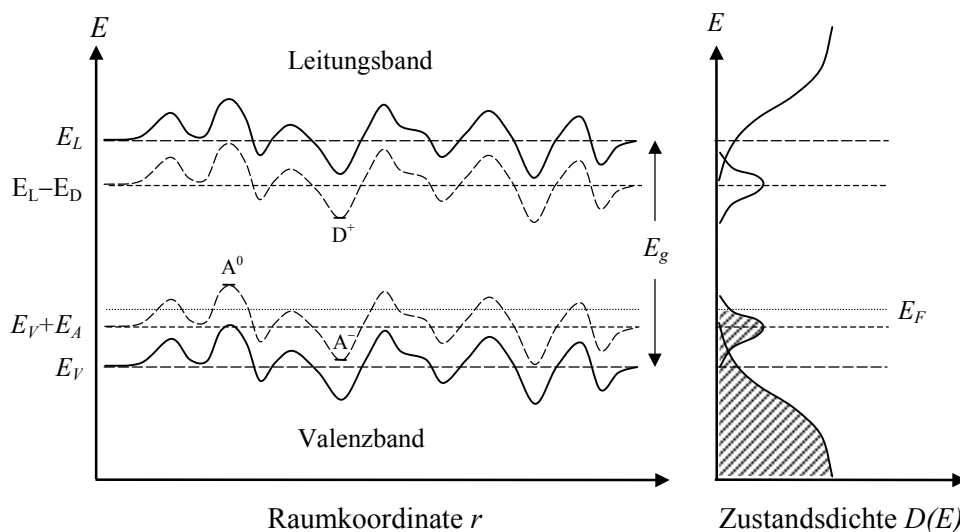


Abbildung 2.15: Bandschema und Zustandsdichte für hochdotiertes und stark kompensiertes p-CuInS₂. Stellvertretend sind die geladenen Defekte A⁻, D⁺ und der ungeladene Defekt A⁰ eingezeichnet [71].

Deutlich sind in der Zustandsdichte Bandausläufer (*engl. bandtails*) zu sehen. Diese führen dazu, daß sich die Bandlücke E_g verringert. Außerdem liegen die Defektniveaus energetisch nicht mehr auf einer Höhe, sondern folgen den Bandkanten. Dies führt ebenfalls zu einer Verbreiterung der Defektzustandsdichte und zu einer Anhebung des Fermi-niveaus zur Bandlückenmitte hin. Bei zu starker Störung der Bandkanten durch Potentialfluktuationen können tiefer liegende Defekte ak-

tiviert werden und über Tunnelprozesse Elektronen vom Valenzband aufnehmen oder an das Leitungsband abgeben [72].

2.2 Eigenschaften von Si, Ge und GaAs

Die allgemeinen Eigenschaften der Substratmaterialien Si, Ge und GaAs werden in diesem Abschnitt nur kurz vorgestellt, soweit sie für die Heteroepitaxie oder für die Entwicklung von Solarzellen von Bedeutung sind. Ansonsten sei auf die reichhaltige Literatur aus dem Bereich der Festkörperphysik, der Halbleiterphysik oder der Photovoltaik (z.B. [5, 73, 74]) verwiesen, die sich diesen Materialien ausgiebig widmet.

Silizium

Der indirekte Halbleiter Silizium spielt heutzutage wegen seiner hohen Verfügbarkeit (Silizium ist das zweithäufigste Element der Erdkruste nach Sauerstoff [65]) und wegen seinen, als reiner IVa-Elementhalbleiter, relativ günstigen Herstellungskosten eine herausragende Rolle in der Mikroelektronik sowie in der Photovoltaik.

Silizium kristallisiert in der unter Normalbedingungen stabilen Diamantstruktur mit der Raumgruppe $F d3m$. Die Elementarzelle ist kubisch mit einer Gitterkonstanten $a = 5.43 \text{ \AA}$. Eine indirekte Bandlücke mit $E_g = 1.12 \text{ eV}$ erklärt den relativ kleinen Absorptionskoeffizienten $\alpha \approx 10^3 \text{ cm}^{-1}$ im Energiebereich oberhalb der Bandlückenenergie. Trotz dieses kleinen Wertes lassen sich aus Silizium Solarzellen mit hohen Wirkungsgraden über 20 % herstellen [5]. In Tabelle 2.10 sind einige Materialparameter von Silizium und anderer Halbleiter zusammengefaßt.

Germanium

Germanium ist ebenfalls wie Silizium ein indirekter Halbleiter mit einer geringeren Bandlücke $E_g = 0.66 \text{ eV}$. Es kristallisiert, wie alle tetragonal gebundenen Halbleiter in der Diamantstruktur (Raumgruppe $F d3m$) und besitzt eine Gitterkonstanten $a = 5.65 \text{ \AA}$. Eine deutlich höherer Beweglichkeit der freien Ladungsträger macht dieses Material interessant für Bauteile mit einer hohen Grenzfrequenz ihrer Übertragungsfunktion. In Tabelle 2.10 sind die wichtigsten Materialparameter von Germanium zu sehen.

Galliumarsenid

Der binäre III-V-Verbindungshalbleiter Galliumarsenid besitzt eine direkte Bandlücke $E_g = 1.42 \text{ eV}$ und ist damit sehr gut als Material für Solarzellen geeignet. Die Elementarzelle ist in der Zinkblendestruktur (Raumgruppe $F 43m$) aufgebaut mit einem Gitterparameter $a = 5.65 \text{ \AA}$. Durch Beimischung von Elementen der III. oder V. Gruppe lassen sich Eigenschaften wie Bandlücke und

Gitterparameter gezielt variieren und für die Entwicklung von angepassten Heterostrukturen verwenden. Mit Galliumarsenid wurden Anfang der sechziger Jahre zum ersten Mal funktionierende Halbleiterlaser aufgebaut [75]. Tabelle 2.10 zeigt eine Zusammenstellung der wichtigsten Daten der in dieser Arbeit verwendeten Halbleiter.

Eigenschaften	Si	Ge	GaAs	CuInS ₂
Kristallstruktur ^a	D	D	Zb	Ch
Raumgruppe	$F d\bar{3}m$	$F d\bar{3}m$	$F \bar{4}3m$	$I \bar{4}2d$
Gitterkonstante [\AA]	5.43	5.65	5.65	5.53/11.02 ^b
Dichte [g/cm^3]	2.33	5.33	5.32	4.79
Atomgewicht	28.09	72.60	144.63	241.49
Bandlücke [eV] bei RT, Typ	1.12 indirekt	0.66 indirekt	1.42 direkt	1.53 direkt
Elektronenaffinität [eV]	4.05	4.0	4.07	4.7
Dielektrizitätskonstante ^c	11.9	16.0	13.1	10.2
Brechungsindex bei 2.0 eV	3.906	5.588	3.878	2.83
Absorptionskoeffizient [10^3 cm^{-1}] bei 2.0 eV	4.47	189.12	42.79	36.1
Effektive Masse m^*/m_0 Elektronen	0.98/0.19 ^d	1.64/0.082	0.067	0.16
Effektive Masse m^*/m_0 Löcher	0.16/0.49 ^e	0.044/0.28	0.082/0.45	1.3
Beweglichkeit [cm^2/Vs] Elektronen	1500	3900	8500	200
Beweglichkeit [cm^2/Vs] Löcher	450	1900	400	10
Linearer thermischer Aus- dehnungskoeffizient [10^{-6} K^{-1}]	2.6	5.8	6.9	11.4/9.3 ^f

Tabelle 2.10: Materialparameter von Si, Ge, GaAs [74, 76] und CuInS₂ [26, 77] im Vergleich (^a D: Diamant-, Zb: Zinkblende- und Ch: Chalkopyritstruktur; ^b zweiter Gitterparameter c der tetragonalen Elementarzelle; ^c frequenzunabhängiger Anteil; ^d longitudinale/transversale effektive Masse; ^e leichte/ schwere Löcher; ^f siehe ^b)

3 Modellvorstellungen und Konzepte der Heteroepitaxie

In diesem Kapitel werden Modellvorstellungen und Konzepte der Heteroepitaxie unter dem Aspekt der strukturellen und energetischen Situation an der Grenzfläche der Heterokontaktpartner vorgestellt. Dazu werden im ersten Unterkapitel die Wachstumsmechanismen von Festkörpern aus der Gasphase sowohl thermodynamisch als auch kinematisch behandelt. Im Anschluß daran wird der Einfluß des Substrates auf das Wachstum berücksichtigt und die Voraussetzungen bzw. die Bedingungen für heteroepitaktisches Wachstum diskutiert. Einen wichtigen Aspekt dieser Diskussion stellen Grenzflächenreaktionen dar, denen ein eigenes Unterkapitel gewidmet wird. Des weiteren sei an dieser Stelle auf die zahlreiche Literatur [17-19, 78-83] hingewiesen, die diesem Kapitel zugrunde liegt.

3.1 Wachstumsmechanismen von Festkörpern aus der Gasphase

3.1.1 Thermodynamik der Phasenbildung

Betrachtet man das Wachstum von Kristallen aus der Gasphase, so findet dieses unter dem Einfluß einer treibenden Kraft statt, welche durch Abweichungen der Temperatur, des Drucks oder der Konzentration von ihren Gleichgewichtswerten im Gesamtsystem verursacht wird. Der Wachstumsprozeß selber läuft an Phasengrenzflächen ab, die bei entsprechender Prozeßführung nah am Gleichgewicht sind. Damit lassen sich die grundlegenden Wachstumseigenschaften und -bedingungen aus makroskopischen Größen der klassischen Thermodynamik anschaulich erklären. Grundsätzlich müssen beim Wachstumsprozeß Transportvorgänge (Energie- bzw. Teilchentransport) und Phasenübergänge berücksichtigt werden. Im folgenden werden die thermodynamischen Grundlagen für diese Prozesse vorgestellt.

Gibb'sche freie Enthalpie

Das Kristallwachstum wird sowohl durch isobare als auch isotherme Vorgänge in offenen und geschlossenen Systemen beeinflusst. Eine geeignete Zustandsfunktion zur Beschreibung solcher Systeme stellt die Gibb'sche freie Enthalpie G dar. Diese ist definiert als

$$G = H - T \cdot S = U + p \cdot V - T \cdot S \quad (3.1)$$

mit H : Enthalpie, S : Entropie, U : innere Energie und V : Volumen. Für geschlossene Systeme im Gleichgewicht, d.h. bei konstanter Temperatur T und konstantem Druck p ist G minimal. Für offene Systeme hingegen müssen noch additive Beiträge der das System aufbauenden Teilchensorten

$i = 1 \dots j \dots k$ und deren Molzahlen n_i berücksichtigt werden. Damit ändert sich die funktionale Abhängigkeit des thermodynamischen Potentials entsprechend $G(p, T, n_i)$ und das totale Differential läßt sich schreiben als

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT + \sum_i^k \mu_i \cdot dn_i \quad (3.2)$$

mit dem chemischen Potential $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq n_i}$

Bei konstanter Temperatur T und konstantem Druck p setzt sich die freie Enthalpie des Gesamtsystems aus den Einzelbeiträgen aller Teilchensorten zusammen und kann entsprechend durch $G(p, T, n_i) = \sum \mu_i(p, T) n_i = \sum \mu_i n_i$ dargestellt werden, d.h. bei Hinzufügen von n_j Mol einer Teilchensorte j mit dem chemischen Potential μ_j erhöht sich der Wert der freien Enthalpie um den Betrag $\mu_j \cdot n_j$. Damit ergibt sich aus dem Vergleich von $dG = d(\sum \mu_i n_i) = \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i$ mit Gleichung (3.2) die folgende, als Gibbs-Duhem-Gleichung bekannte Beziehung:

$$-S \cdot dT + V \cdot dp = \sum_i n_i \cdot d\mu_i \quad (3.3)$$

Diese Gleichung bringt zum Ausdruck, daß die intensiven, d.h. mengenunabhängigen Größen p , T und μ_i voneinander abhängen. So erhöht sich z.B. das chemische Potential μ_i bei einer Erhöhung des Druckes p unter Aufrechterhaltung der Temperatur T . Im klassischen Bild einer Nicht-Gleichgewichtssituation ist dieses Verhalten verantwortlich für das Kristallwachstum aus der Gasphase.

Übersättigung und Phasen

Das Wachstum von Kristallen aus der Gasphase wird vor allem durch den Stoffaustausch an der Phasengrenze von gasförmiger zur festen Phase bestimmt. Zur thermodynamischen Beschreibung des Vorgangs bedarf es der Betrachtung des gesamten Systems, welches die Umgebung des Prozesses mit einschließt. Im Falle der Molekularstrahlepitaxie ist dieses System ein offenes, wie in Abbildung 3.1 zu erkennen ist. Der Vorteil eines offenen Systems gegenüber einem geschlossenen System wird sofort ersichtlich. Durch den Nachschub an Material von außen ist es einfacher, einen definierten, quasistationären Zustand an der Phasengrenzfläche aufrecht zu halten, der zu einem kontrollierten Kristallwachstum führt.

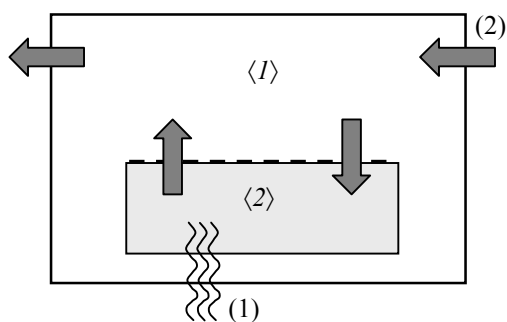


Abbildung 3.1: Energie- (1) und Stoffaustausch (2) in einem offenen System (z.B. MBE-Kammer) bestehend aus den Phasen $\langle 1 \rangle$ (gasförmige Phase) und $\langle 2 \rangle$ (feste Phase).

Im folgenden wird der Wachstumsprozeß für ein Einstoffsystem an der Phasengrenzfläche zwischen $\langle 1 \rangle$ und $\langle 2 \rangle$ beschrieben (siehe Abbildung 3.1). Im Gleichgewicht gilt für die freie Enthalpie der einzelnen Phasen $G\langle 1 \rangle = G\langle 2 \rangle$, bzw. für deren chemisches Potential $\mu\langle 1 \rangle = \mu\langle 2 \rangle$. Es stellt sich in Abhängigkeit von Material und Temperatur ein Gleichgewichtsdampfdruck $p_0(T)$ über der festen Phase ein. Im Nicht-Gleichgewicht, d.h. $dG \neq 0$ läßt sich die Abweichung ΔG vom Gleichgewichtsfall für die gasförmige Phase $\langle 1 \rangle$ durch einen von $p_0(T)$ unterschiedlichen Dampfdruck p ausdrücken. Unter der Annahme eines idealen Gases gilt:

$$\Delta G = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0(T)}\right) \quad (3.4)$$

Für $p > p_0(T)$ ist $\Delta G > 0$, d.h. $G\langle 1 \rangle > G\langle 2 \rangle$, bzw. $\mu\langle 1 \rangle > \mu\langle 2 \rangle$; dies entspricht der Übersättigung der Dampfphase über dem Festkörper. Das System versucht, diesen Zustand durch Minimierung der freien Enthalpie des Gesamtsystems auszugleichen. Es kommt zum Einbau von Teilchen aus der gasförmigen in die feste Phase, d.h. der Kristall wächst.

Für Mehrstoffsysteme hingegen wird die Betrachtung etwas komplizierter, denn diese bestehen oftmals aus mehreren Phasen $\langle k \rangle$ zwischen denen es zum stofflichen Austausch kommen kann. So ist in der Regel das chemische Potential konzentrationsabhängig und die Konzentrationsverhältnisse in den einzelnen Phasen können unterschiedlich sein. Häufig kommt noch hinzu, daß das chemische Potential experimentell nicht zugänglich ist, da die Mischungen nicht ideal oder metastabil sind. Eine Modellierung des Wachstumsprozesses aus der Gasphase im Rahmen der klassischen Thermodynamik ist dann nur unter sehr vereinfachenden Annahmen möglich. Des weiteren können chemische Reaktionen zwischen den einzelnen Komponenten auftreten, die ebenfalls berücksichtigt werden müssen. So ist bei der Molekularstrahlepitaxie von CuInS_2 aus elementaren Verdampferquellen entsprechend Abbildung 3.2 zu erwarten, daß kein Schwefel auf der etwa 500 °C heißen Substratoberfläche kondensiert, da der Schwefeldampfdruck bei diesen Temperaturen viel höher ist als der Arbeitsdruck von etwa 10^{-5} hPa während des Bedampfungs Vorganges.

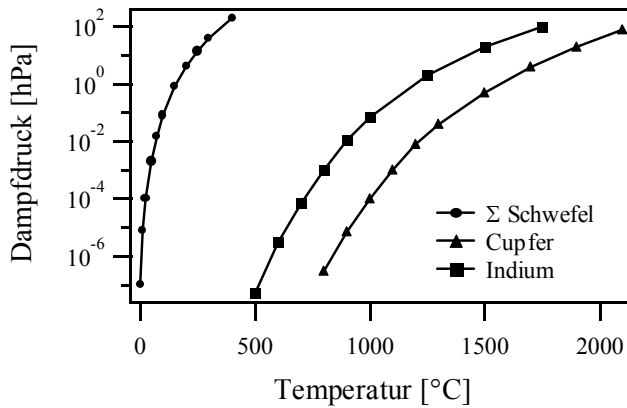


Abbildung 3.2: Dampfdruckkurven von Cu, In und ΣS nach [84]. Schwefel setzt sich in der Gasphase aus den unterschiedlichen Spezies S_2 bis S_8 zusammen.

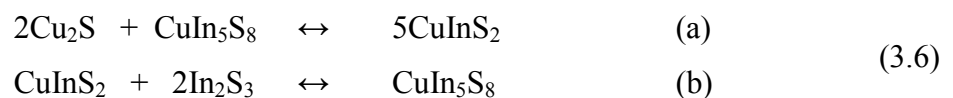
Es kommt jedoch zum Einbau von S-Atomen in den Kristall. Die Ursache dafür sind Oberflächenreaktionen mit am Wachstum beteiligten Cu- bzw. In-Atomen, welche zu einer Erniedrigung der freien Enthalpie führen.

Thermodynamische Betrachtung des Wachstums von $CuInS_2$

Die Abhängigkeit der Elementzusammensetzung des Kristalls von äußeren Parametern läßt sich unter der vereinfachenden Annahme abschätzen, daß das Kristallwachstum im Cu-In-S-System dem quasibinären Schnitt $Cu_2S-In_2S_3$ folgt. Zuvor muß jedoch die Kondensation, d.h. der Übergang gasförmig(g)-fest(f) charakterisiert werden. Dies kann im einfachsten Modell durch folgende Gleichungen beschrieben werden:



Man kann davon ausgehen, daß bei Substrattemperaturen von etwa 500 °C Kupfer und Indium auf der Oberfläche direkt adsorbiert werden, da deren Dampfdrücke unter dem Arbeitsdruck in der Kammer liegen (siehe Abbildung 3.2). Dieser Prozeß wird durch die Gleichungen (3.5) (a) und (b) hervorgehoben. Dagegen behandeln die Gleichungen (3.5) (c) und (d) den Einbau des atomaren, gasförmigen Schwefels in den Festkörper unter Bildung der Reaktionsprodukte CuS_2 und In_2S_3 , die als Ausgangsverbindungen für die nachfolgenden Festkörperreaktionen auf dem quasibinären $Cu_2S-In_2S_3$ Schnitt dienen. Weiter gilt:



Anhand von Gleichungen (3.5) und (3.6) wird deutlich, wie komplex das System selbst im einfachsten Fall ist und, wie es auf Veränderungen der Substrattemperatur reagiert. So steigt bei Erhöhung der Substrattemperatur der Partialdruck von In schneller an als der von Cu mit der Folge, daß es zu einem In-Defizit kommt und der Kristall Cu-reicher wächst. Eine Erniedrigung der Substrattemperatur bewirkt entsprechend einen In-reicheren epitaktischen Film. Liegt man nun mit den Konzentrationsverhältnissen nahe an der Stöchiometrie von CuInS_2 , so bedeutet dies im Cu-reichen Fall die Bildung von zusätzlichem Cu_2S und im In-reichen Fall die Bildung von CuIn_5S_8 , wenn man Gleichung (3.6) (a) zugrunde legt. In Wirklichkeit bildet sich jedoch im Cu-reichen Regime CuS anstelle von Cu_2S , was darauf hindeutet, daß das Cu-In-S-System komplizierter ist als angenommen. Dies wird durch die Gibb'sche Phasenregel bestätigt, anhand derer im Cu-In-S-System im Gleichgewicht bis zu drei eigenständige Phasen koexistieren können. Ziel der Heteroepitaxie mit CuInS_2 ist jedoch, möglichst phasenreine einkristalline Schichten herzustellen. Die wichtigsten Parameter diesbezüglich sind die Substrattemperatur T und die Wachstumsgeschwindigkeit G , wobei die Stöchiometrie über die Verdampfungsrate der Quellen eingestellt werden kann. Für eine Vielzahl von Systemen wurde von Vincett und Mitarbeitern die Abhängigkeit des Wachstums vakuumverdampfter Filme von der Substrattemperatur untersucht [85]. Sie kommen empirisch zu dem Ergebnis, daß optimale Schichtqualitäten bei Substrattemperaturen erzielt werden, die einem Drittel der Siedetemperatur des Depositmaterials entsprechen. Im Fall von CuInS_2 , welches nicht kongruent verdampft liegen die bisher angewendeten optimalen Wachstumstemperaturen im Bereich von 500 °C [86].

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die thermodynamische Betrachtung nur sehr grobe Anhaltspunkte dafür gibt, bei welchen Wachstumsparametern welche Wachstumsprozesse ablaufen. Zudem ist bei Wachstumsvorgängen, die fern vom Gleichgewicht stattfinden die phänomenologische Thermodynamik nicht anwendbar. In diesem Fall muß eine kinetische Theorie verwendet werden, der keine Gleichgewichtsbetrachtung des gesamten Systems zugrunde liegt und die atomistische Einzelprozesse der am Wachstum beteiligten Spezies berücksichtigt. Damit lassen sich Phänomene erklären, die vor allem für die Epitaxie von Bedeutung sind.

3.1.2 Wachstumsdynamische Betrachtungen

Im Gegensatz zur phänomenologischen Thermodynamik wird in diesem Unterkapitel das Kristallwachstum unter der Fragestellung behandelt, wie sich einzelne Atome auf der Oberfläche verhalten, und welche mikroskopischen bzw. atomaren Eigenschaften die Dynamik des Wachstums beeinflussen. Dabei werden unterschiedliche atomare Einzelprozesse untersucht, die im Falle der

Homo- oder Heteroepitaxie geeignet sind, initiale Wachstumsstadien in Abhängigkeit von äußeren Wachstumsparametern zu erklären.

Der Wachstums- bzw. Nukleationsprozeß kann auf einer glatten Substratoberfläche im atomistischen Bild wie folgt beschrieben werden (siehe Abbildung 3.3). Zunächst kommt es zur Adsorption von Atomen und Molekülen aus der Gasphase, die auf der Oberfläche diffundieren bis es zur Desorption oder Anlagerung kommt. Es bildet sich ein Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht aus. Ist die Dichte an Teilchen auf der Oberfläche groß genug, dann entwickeln sich metastabile Keime (Cluster) durch gegenseitige Anlagerung von Teilchen. Es kommt zur Diffusion von Clustern geringer Größe auf der Oberfläche. Überschreitet einer der Keime eine kritische Größe, so dient er als Nukleationszentrum für nachfolgende Teilchen und vergrößert sich kontinuierlich durch Wachstum an seinen Kanten. Mit zunehmender Wachstumsdauer verschmelzen die Keime derselben Lage zu einer geschlossenen Schicht unter gleichzeitiger Neubildung von Keimen auf dieser Schicht.

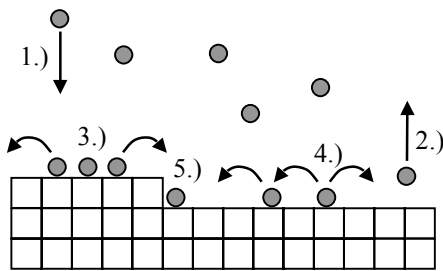


Abbildung 3.3: Wachstumsprozeß an der Kristalloberfläche. 1.) Adsorption, 2.) Desorption, 3.) Clusterbildung, 4.) Oberflächendiffusion, 5.) Kristallwachstum.

Es wird deutlich, daß die entscheidenden Faktoren für die Nukleation neben materialspezifischen Eigenschaften die Substrattemperatur (Erhöhung der Diffusion) und die Anzahl der einfallenden Teilchen (bestimmt durch die Flußrate der Verdampferquellen) sind.

Adsorption und Desorption

Der Wachstumsprozeß wird maßgeblich durch Adsorption von Teilchen auf der Substratoberfläche bestimmt. Dabei spielt die energetische Situation des Atoms bezüglich der Oberfläche eine wichtige Rolle. Im allgemeinen unterscheidet man zwischen Physisorption (schwache Bindung von Molekülen) und Chemisorption (stärkere Bindung einzelner Atome), wobei für den Einbau von Teilchen in den Kristall vor allem der Prozeß der Chemisorption von Bedeutung ist. Die mittlere Verweildauer τ_a eines Atoms auf der Oberfläche läßt sich berechnen als:

$$\tau_a = \nu^{-1} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3.7)$$

mit E_a : Adsorptionsenergie (siehe Abbildung 3.4), ν : Vibrationsfrequenz ($\sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$) der Oberflächenatome und T : Substrattemperatur, d.h. nach τ_a Sekunden desorbiert ein auf der Oberfläche adsorbiertes Teilchen wieder, wenn es nicht durch einen anderen Prozeß in einem energetisch günstigeren Zustand gelangt ist.

Im Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption befinden sich im Mittel N_a Teilchen auf der Oberfläche. Für die Desorptionsrate gilt daher $R_{des} = N_a/\tau_a$. Der Prozeß der Adsorption wird dagegen durch die eingestellten Flußraten bestimmt. In der Regel werden jedoch nicht alle auftreffenden Teilchen an der Oberfläche adsorbiert. Die tatsächliche Adsorptionsrate $R_{ads} = \beta \cdot R$ ist entsprechend geringer, was durch den Haftkoeffizient $\beta \leq 1$ zum Ausdruck kommt. Mit Hilfe der Hertz-Knudsen-Langmuir-Gleichung, mit der die Auftreffrate R aus dem Partialdruck p und der Temperatur T_Q der Verdampferquellen abgeleitet werden kann, folgt:

$$\frac{N_a}{\tau_a} = \frac{\beta \cdot p}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot k \cdot T_Q}} = \beta \cdot R \quad (3.8)$$

mit m : Molekulargewicht der aus der Quelle verdampften Teilchen. Natürlich werden während der Exposition Teilchen in den Kristall eingebaut und verringern somit die Anzahl der adsorbierten Teilchen N_a auf der Oberfläche. Dieser Mechanismus ist bei der Herleitung von Ratengleichungen zur Keimbildung oder zum Kristallwachstum entsprechend zu berücksichtigen.

Oberflächendiffusion

Bei der Oberflächendiffusion bewegen sich die adsorbierten Teilchen auf der Oberfläche entsprechend ihrer lateralen Konzentrationsverteilung. Dabei handelt es sich ebenfalls um einen energieaktivierten Prozeß, wie in Abbildung 3.4 deutlich wird.

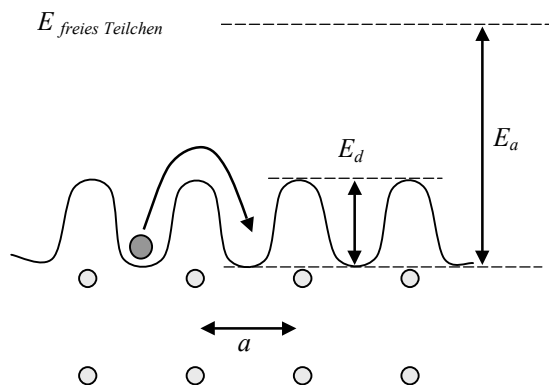


Abbildung 3.4: Adsorptionsenergie E_a und Diffusionsenergie E_d im Vergleich. Es ist die Abhängigkeit des Diffusionspotentials von den Atompositionen des Oberflächengitters dargestellt (Gitterkonstante a).

Für ein zweidimensionales System, wie sie die Oberfläche darstellt, ergibt sich aus diesem Modell für den Diffusionskoeffizient D :

$$D = \frac{1}{2} \cdot a^2 \cdot \nu \cdot \exp\left(\frac{-E_d}{kT}\right) \quad (3.9)$$

d.h. die Wahrscheinlichkeit für einen Platzwechsel von einer Position zur benachbarten wird durch den klassischen Boltzmannfaktor beschrieben. Die mittlere Weglänge λ , die ein Adatom auf der Oberfläche zurücklegen kann, läßt sich bei einer statistischen Richtungsverteilung der Sprünge aus dem mittleren Verschiebungsquadrat $\lambda^2 = 2 \cdot D \cdot \tau_a$ berechnet. Damit folgt:

$$\lambda = a \cdot \sqrt{2} \cdot \exp\left(\frac{E_a - E_d}{2 \cdot kT}\right) \quad (3.10)$$

Es wird deutlich, daß mit zunehmender Temperatur die mittlere Weglänge λ abnimmt (die Diffusion nimmt zwar zu, aber die mittlere Verweildauer auf der Oberfläche nimmt ab, so daß λ insgesamt kleiner wird). Übersteigt die thermische Anregung die Diffusionsbarriere E_d , d.h. $kT > E_d$, so ist der Bewegungsmechanismus eines freien 2-dimensionalen Gases zu erwarten.

3.2 Einfluß des Substrats bei der Heteroepitaxie

3.2.1 Wachstumsmodus

Um den Einfluß des Substrates bei der Heteroepitaxie genauer zu untersuchen, bedarf es der Einführung einer weiteren, grundlegenden Größe, der Oberflächenenergie σ . Diese ist definiert als partielle Ableitung der Gibb'schen freien Enthalpie G nach der Oberfläche A bei konstanter Temperatur T , konstantem Druck p und konstanter Teilchenzahl n_i :

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p, T, n_i} \quad (3.11)$$

Anhand dieser Definition läßt sich die Änderung der Oberflächenenergie (oft auch Oberflächenspannung genannt) für die initiellen Wachstumsphasen der Heteroepitaxie theoretisch beschreiben. Außerdem lassen sich Aussagen über die Art des Wachstums in Abhängigkeit von den verwendeten Materialien machen. Im atomistischen Bild setzt sich die Oberflächenenergie σ aus der Anzahl der nicht abgesättigten Bindungen an der Oberfläche zusammen. Es gilt:

$$\sigma(hkl) = \frac{1}{2} \cdot \frac{z(hkl) \cdot E_b}{f(hkl)} \quad (3.12)$$

mit z : Anzahl freier Bindungen und E_b : Energie der freien Bindung. Es wird deutlich, daß σ stark von der Oberflächenorientierung (hkl) abhängt. In Abbildung 3.5 ist die Winkelabhängigkeit von σ für ein einfaches kubisches System im (001)-Schnitt zu sehen. Deutlich ergeben sich Maxima der

Oberflächenenergie bei $\Theta = \pi(2n+1)/4$. Die resultierenden $[110]$ -Oberflächen besitzen dann zwei freie Bindungen pro Atom; entsprechend erhöht sich σ .

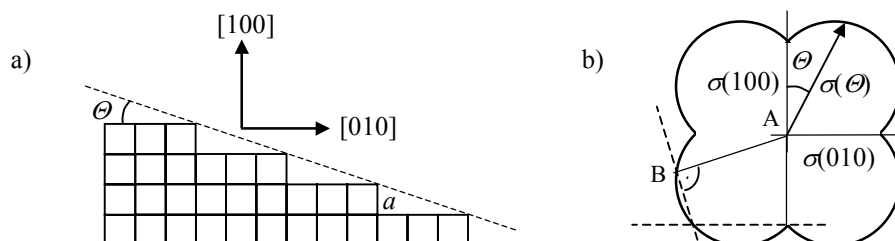


Abbildung 3.5: a) Vizinalfläche im kubischen System und b) Polarkoordinatendarstellung der Oberflächenenergie in Nächster-Nachbar-Näherung und Wulff'sche Konstruktion.

Mit Hilfe der Wulff'schen Konstruktion lässt sich damit eine stabile Kristalloberfläche geometrisch aus der Polarkoordinatendarstellung ableiten. Die Vorschrift lautet für den 2-dimensionalen Fall: Man wähle aus allen möglichen Geraden, die durch Punkt B gehen und senkrecht auf \overline{AB} stehen ein Polygon aus, welches innerhalb der Polarkurve liegt. Die Form des resultierenden Polygons entspricht der einer stabilen Konfiguration. Im Beispiel von Abbildung 3.5 wäre dies ein Quadrat.

Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang das Konzept der PBC-Vektoren (*engl. periodic bond chains*). Diese Vektoren beschreiben Atomreihen, die geschlossene, periodische Bindungskonfigurationen aufweisen. Überkreuzen sich zwei PBC-Vektoren, so wird eine Netzebene aufgespannt, deren Bindungen entsprechend abgesättigt sind. Diese dichtgepackte Fläche wird *F*-Fläche genannt und ist atomar glatt. In Abhängigkeit von der Anzahl der PBC-Vektoren in einer Oberfläche hat sich folgender Terminus entwickelt, der häufig in der Epitaxie verwendet wird.

Bezeichnung	Anzahl der PBC-Vektoren	Atomare Oberflächenstruktur	Diamant- bzw. Sphaleritstruktur
F (<i>engl. flat</i>)	2 (3)	atomar glatt	$\{111\}$
S (<i>engl. stepped</i>)	1	atomar gestuft	$\{100\}, \{110\}$
K (<i>engl. kinked</i>)	0	atomar rauh	$\{311\}$

Tabelle 3.1: Zusammenhang zwischen *F*-, *S*-, *K*-Flächen und PBC-Vektoren.

Wachstumsmodelle

Das Kristallwachstum wird bei der Heteroepitaxie sehr stark von der Wechselwirkung zwischen Deposit und Substrat beeinflusst. Entsprechend der Morphologie der gewachsenen Schichten unterscheidet man drei Wachstumsmodelle. Zu nennen sind: 1.) Lagenwachstum nach *Frank-van der Merwe*. Die Wechselwirkung zwischen Substrat und Schichtatomen ist größer als zwischen den benachbarten Atomen derselben Schicht (Adhäsion > Kohäsion). Die jeweils folgende Schicht beginnt erst zu wachsen, wenn die vorhergehende Schicht geschlossen ist. 2.) Inselwachstum nach *Volmer-Weber*. Hier ist die Wechselwirkung zwischen benachbarten, adsorbierten Atomen stärker als zwischen Substrat und Schichtatomen (Adhäsion < Kohäsion). Es bilden sich von Anfang an Inseln. 3.) Mischwachstum nach *Stranski-Krastanov*. Hierbei handelt es sich um eine Mischform der beiden anderen Wachstumsformen. Die erste Lage bildet sich als geschlossene Schicht aus, wogegen die darauf folgenden Schichten als Inseln weiter wachsen. In Abbildung 3.6 sind die unterschiedlichen Wachstumsmoden in ihrer Morphologie gegenübergestellt.

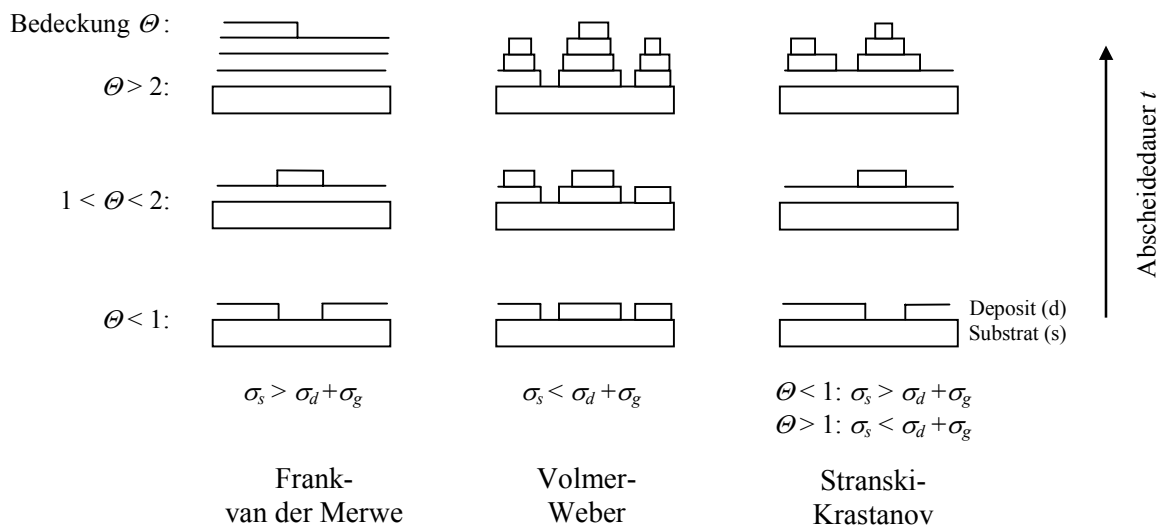


Abbildung 3.6: Morphologie der unterschiedlichen Wachstumsmoden. Die Bedeutung der Ober- und Grenzflächenspannungen σ_s , σ_d und σ_g ist Abbildung 3.7 zu entnehmen.

Es wird deutlich, daß der Wachstumsmodus von der Oberflächenspannung σ der verwendeten Materialien abhängt. Entsprechend der Wechselwirkung zwischen Deposit und Substrat ändert sich die Gesamtenergie des Systems zu $\Delta\sigma = \sigma_d + \sigma_g - \sigma_s$. Dieser Prozeß des initiellen Wachstums steht jedoch in Konkurrenz zum Energiegewinn $\Delta\mu$ durch Kristallisation von Teilchen aus der übersättigten Gasphase. Unter der Annahme, daß der aufwachsende Keim tröpfchenförmig ist (Kalottenmodell, siehe Abbildung 3.7a) läßt sich mit Hilfe der Beziehung $\cos\varphi = (\sigma_s - \sigma_g)/\sigma_d$ mit φ als

Benetzungswinkel die maximale Keimbildungsarbeit ΔG^* und der kritische Keimradius r^* berechnen. Es gilt:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\Omega^2 \cdot \sigma_d^3}{(\Delta\mu)^2} \cdot \left\{ \frac{1}{4} \cdot (2 + \cos\varphi) \cdot (1 - \cos\varphi)^2 \right\} \quad (3.13)$$

und

$$r^* = \frac{2 \cdot \Omega \cdot \sigma_d}{\Delta\mu} \quad (3.14)$$

mit Ω : Teilchenvolumen. Im Falle eines 2-dimensionalen Lagenwachstums nach *Frank-van der Merwe* ist $\sigma_s > \sigma_d + \sigma_g$. Daraus folgt $r^* = 0$ und $\Delta G^* < 0$, d.h. es bilden sich keine stabilen Keime aus und das Substrat wird vollständig benetzt (*engl. wetting-layer*). Für $\sigma_s < \sigma_d + \sigma_g$, d.h. für ein 3-dimensionales Inselwachstum nach *Volmer-Weber* existieren eindeutige Werte $r^* > 0$ und $\Delta G^* > 0$, so daß es zur Ausbildung von stabilen Keimen kommt (Abbildung 3.7 b). Die Mischform, das *Stranski-Krastanov*-Wachstum ist dadurch gekennzeichnet, daß für die erste Monolage die kritische Übersättigung $\Delta\mu < 0$ ist, d.h. der Prozeß wird ausschließlich durch die Minimierung der Oberflächenenergie getrieben. Für die nachfolgenden Monolagen gilt jedoch $\Delta\mu > 0$, so daß sich wieder kritische Keime entwickeln können.

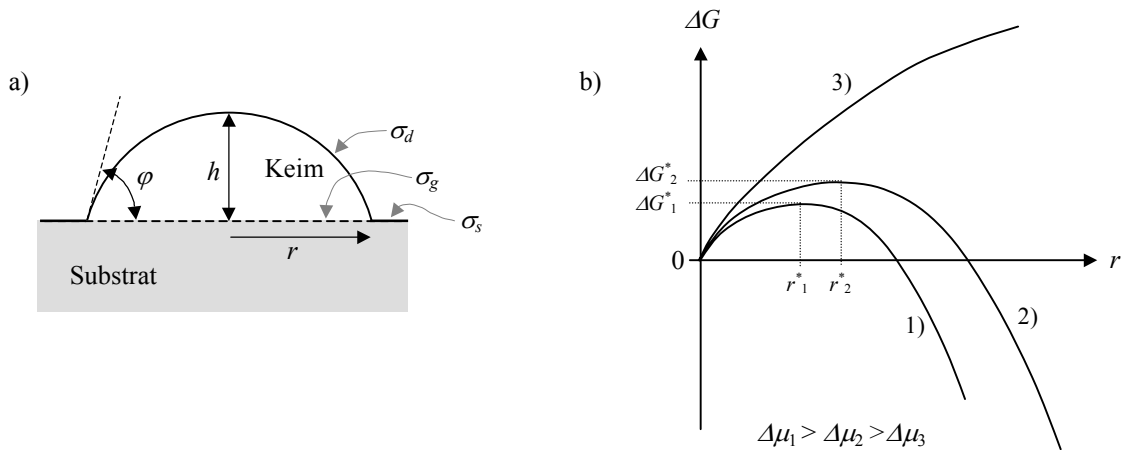


Abbildung 3.7: a) Geometrie des tröpfchenförmigen Keims, b) freie Enthalpie bei der Keimbildung für unterschiedliche Übersättigungen $\Delta\mu$.

Die bisher angestellten Überlegungen zum Wachstumsmodus wurden zwar aus thermodynamischen Größen abgeleitet, sie gelten jedoch auch fern ab vom thermodynamischen Gleichgewicht, wie beispielsweise in der MBE bei geringen Gasdrücken und entsprechend geringer Übersättigung.

3.2.2 Kriterien für vollständige Epitaxie

Epitaxie (griech. *επι ταξις*) bedeutet das orientierte Aufwachsen eines Kristalls (Deposit) über einen anderen (Substrat). Ziel ist das Wachstum möglichst perfekter, einkristalliner Materialien. Im Gegensatz zur Homoepitaxie, bei der Substrat- und Depositmaterialien identisch sind, hängt bei der Heteroepitaxie, die Qualität der epitaktischen Schicht stark von kristallografischen Eigenschaften der verwendeten Kontaktpartner ab. Als wichtigste Kriterien für epitaktisches Wachstum sind eine gute Symmetrieanpassung und eine geringe Gitterfehlانpassung in der Kontaktebene zu nennen.

Symmetrieanpassung

Die Wahl geeigneter Heteroepitaxiesysteme hängt entscheidend von den Symmetrieverhältnissen der verwendeten Materialien ab. So beeinflusst die Symmetrie der Oberfläche des Substrats die Orientierung und die Qualität der abgeschiedenen Depositschicht. Es können folgende Fälle auftreten: 1.) Die Symmetrie der abgeschiedenen Depositschicht entspricht vollständig der Symmetrie des Depositvolumenmaterials. In diesem Fall wächst das Depositmaterial vollständig einkristallin auf. Man nennt dies 3-dimensionales epitaktisches Wachstum. 2.) Die Symmetrie der abgeschiedenen Depositschicht unterscheidet sich von der Symmetrie des Depositvolumenmaterials. Sie enthält eine ∞ -zählige Drehachse, die Texturachse. Das aufwachsende Material wächst in diesem Fall nur in Richtung dieser kristallographischen Richtung geordnet auf, wobei die Kristallite statistisch azimuthal verteilt sind. Man spricht von 1-dimensionalem epitaktischen Wachstum. 3.) Die Symmetrie der abgeschiedenen Depositschicht enthält eine n -zählige Drehachse, die durch die Symmetrie der Substratfläche bedingt ist. Dies führt zu einer 1-dimensionalen Epitaxie mit azimuthaler Vorzugsorientierung.

Mathematisch läßt sich dieser Sachverhalt durch die Einführung der Flächenpunktsymmetriegruppe $F(hkl)$ kristallographischer Flächen $\{hkl\}$ beschreiben, die sich aus der Schnittmenge der Punktsymmetriegruppe P_K des Kristalls mit der kontinuierlichen Symmetriegruppe ∞m unter der Nebenbedingung ergibt, daß die ∞ -zählige Drehachse X_∞ parallel zur Flächennormalen $\mathbf{n}(hkl)$ der kristallographischen Fläche verläuft. Es gilt:

$$F(hkl) = P_K \cap \infty m \left| \begin{array}{l} X_\infty \parallel \mathbf{n}(hkl) \end{array} \right. \quad (3.15)$$

Vollständige 3-dimensionale Epitaxie ist dann zu erwarten, wenn die Punktsymmetriegruppe des Substrates $F_S(hkl)$ vollständig in der Punktsymmetriegruppe der parallel verwachsenen Depositfläche $F_D(hkl)$ enthalten ist, d.h. $F_S(hkl) \subseteq F_D(hkl)$. Ist dies nicht der Fall, d.h. $F_S(hkl) \not\subseteq F_D(hkl)$, so muß mit einer 1-dimensionalen Epitaxie multipler Orientierung gerechnet werden.

Des weiteren kommt es bei der Heteroepitaxie häufig zu Verwachsungsgesetzen, die sich aus dem Konzept korrespondierender Flächen ableiten lassen. Es wird zwischen korrespondierenden Flächen/Richtungen 1. oder 2. Art unterschieden, wobei die Oberflächenmaschen/Atomabstände der betrachteten Flächen entweder gleich oder vielfach gleich sind (Relaxationseffekte und unterschiedliche Atomabstände werden im Moment nicht berücksichtigt). In Tabelle 3.2 sind die korrespondierenden Flächen/Richtungen für unterschiedlich tetraedrisch koordinierte Halbleiterstrukturen gegenübergestellt.

Flächen $\{hkl\}$			Richtungen $\langle uvw \rangle$		
D	Zb	Ch	D	Zb	Ch
$\{100\}$	$\{100\}$	$\{100\}$ $\{001\}$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$ $\langle 001 \rangle$
$\{110\}$	$\{110\}$	$\{110\}$ $\{102\}$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 110 \rangle$ $\langle 201 \rangle$
$\{111\}$	$\{111\}$	$\{112\}$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 221 \rangle$

Tabelle 3.2: Korrespondierenden Flächen/Richtungen in Strukturen tetraedrisch koordinierten Halbleiter (D = Diamantstruktur, Zb = Zinkblendestruktur und Ch = Chalkopyritstruktur).

Häufig läßt sich in der Heteroepitaxie die Orientierung des aufwachsenden Deposits gegenüber dem Substrat durch korrespondierende Flächenpaare ausdrücken. Vergleicht man die Punktsymmetriegruppen dieser Wachstumsflächen miteinander, so lassen sich Aussagen über die Art der Epitaxie machen. Aus Tabelle 3.3 ist zu entnehmen, daß nur die Verwendung von (100)- und (110)-Substraten zu vollständiger 3-dimensionaler Epitaxie entsprechend $\{100\}_S \parallel \{001\}_D$ und $\{110\}_S \parallel \{102\}_D$ führt. Zu erwähnen bleibt, daß die bisher angestellten Überlegungen unter der Annahme gemacht wurden, daß sich die Oberflächenpunktsymmetriegruppe vollständig aus der Volumenpunktsymmetriegruppe ableitet. Häufig jedoch relaxieren oder rekonstruieren Kristalloberflächen derart, daß sich ihre Oberflächensymmetrie ändert und somit andere Verwachsungsgesetze für vollständige Epitaxie ermöglicht werden. Des weiteren müssen unter Symmetriemaspekten neben den Punktoperationen auch Aspekte der Translation berücksichtigt werden, denn die in der initiellen Wachstumsphase entstehenden, nach Möglichkeit gleich ausgerichteten Keime sollten beim Schließen der ersten Lage kohärent zusammenwachsen können.

Substrat $\{hkl\}$	$F_S^{\text{Zb}} (F_S^{\text{D}})$	Deposit $\{hkl\}$	F_D^{Ch}	Art der Epitaxie
{100}	mm	{100}	2	–
		{001}	mm	+
{110}	m	{110}	m	+
		{102}	1	–
{111}	3m (6m)	{112}	m	–

Tabelle 3.3: Punktsymmetriegruppen F von korrespondierenden, niedrig indizierten Flächen für Substrate mit Zb- und D-Struktur und Depositmaterialien mit Ch-Struktur (+: dreidimensionale Epitaxie, –: eindimensionale Epitaxie).

In diesem Zusammenhang spielen die Größe der jeweiligen Oberflächenmaschen eine wichtige Rolle. Dieser Aspekt wird maßgeblich durch die Anpassung der Gitterkonstanten von Substrat und Deposit beeinflusst.

Gitterfehlانpassung

Die zu erwartende Qualität einer epitaktischen Schicht hängt sehr stark von der Anpassung der Gitterparameter des verwendeten Heteroepitaxiepaars ab. Dieser Sachverhalt läßt sich quantitativ am besten durch folgende Gleichung beschreiben [79]:

$$f = \frac{a_S - a_D}{a_D} \quad (3.16)$$

wobei f den Grad der Gitterfehlانpassung angibt und a_S bzw. a_D die Gitterkonstanten von Substrat und Deposit darstellen. Diese Definition der Gitterfehlانpassung (*engl. lattice misfit*) ist jedoch nur bedingt anwendbar, da die Gitterkonstanten nicht immer die tatsächliche Oberflächenmasche der verwendeten Materialien an der Heterogrenzfläche repräsentieren. In diesem Fall ist die Verwendung einer Flächengitterfehlانpassung f^* geeigneter. Diese wird als arithmetisches Mittel aus den zwei Richtungsfehlانpassungen f^\perp und f^\parallel gebildet, die entsprechend Gleichung (3.16) aus den Gitterabständen r der Flächeneinheitszellen der Grenzfläche für zwei senkrecht aufeinander stehende Kristallrichtungen abgeleitet werden. Es gilt:

$$f^* = \frac{1}{2}(f^\perp + f^\parallel) = \frac{1}{2} \left(\frac{r_S^\perp - r_D^\perp}{r_D^\perp} + \frac{r_S^\parallel - r_D^\parallel}{r_D^\parallel} \right) \quad (3.17)$$

Des weiteren sind bei der Heteroepitaxie die Änderung der Gitterkonstanten durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten α von Substrat- und Depositmaterial zu berücksichtigen.

Dies führt unter Zuhilfenahme von

$$a(T) = a_0 \cdot (1 + \alpha \cdot (T - T_0)) \quad (3.18)$$

mit a_0 : Gitterkonstante bei RT und α : thermischer Ausdehnungskoeffizient zu einen temperaturabhängigen Flächenmisfit $f^*(T)$. Zusätzlich ist für Chalkopyrit als Depositmaterial die Anisotropie des thermischen Ausdehnungskoeffizients zu beachten. Daraus ergibt sich der in Abbildung 3.8 graphisch dargestellte Sachverhalt für die Heteroepitaxiepaare Si/CuInS₂ und GaAs/CuInS₂ (berechnet anhand von Daten aus Tabelle 2.10).

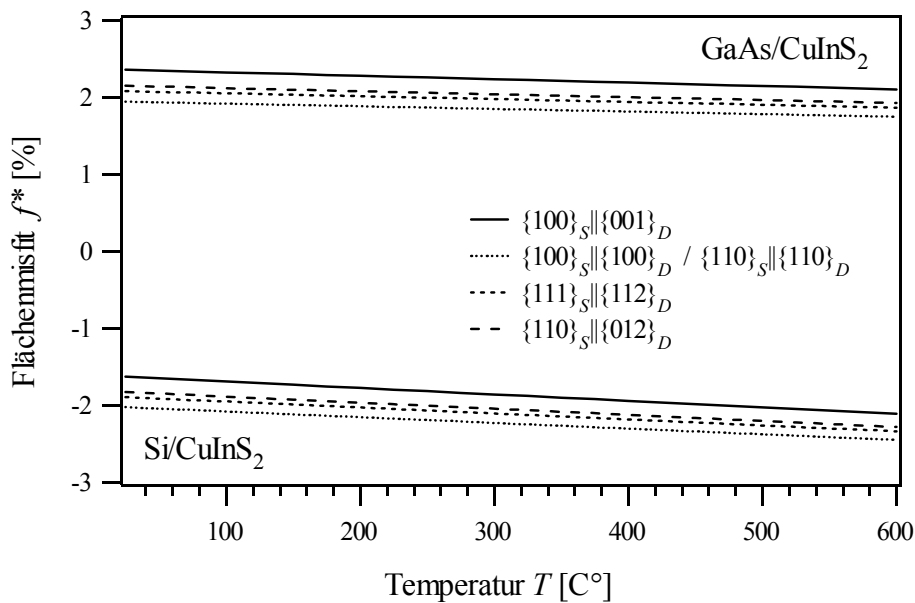


Abbildung 3.8: Temperaturabhängigkeit des Flächenmisfit $f^*(T)$ für niedrig indizierte korrespondierende Flächen der Heteroepitaxiepaare Si/CuInS₂ und GaAs/CuInS₂.

Für Si/CuInS₂ liegt der Flächenmisfit $f^*(T)$ zwischen -1.6 und -2.4 % und er wird schlechter mit zunehmender Temperatur, dagegen liegt er für GaAs/CuInS₂ zwischen 1.8 und 2.4 % und wird mit steigender Temperatur besser. Anhand der Kurven wird ersichtlich, daß für Si die $\{100\}_S||\{001\}_D$ und für GaAs die $\{100\}_S||\{100\}_D$ Wachstumsflächen am besten für die Heteroepitaxie geeignet sind. Natürlich können auch Verwachsungsgesetze auftreten, die keine korrespondierenden Flächen betreffen. Diese lassen sich jedoch a priori nicht einfach herleiten und führen aufgrund der Brechung von Symmetrien zu Defekten, wie z.B. ungepaarte Valenzelektronen (*engl. dangling bonds*) in der Grenzfläche. Neben der strukturellen Anpassung spielt in der Heteroepitaxie von Halbleitern auch die elektronische Anpassung im Hinblick auf die Optimierung optoelektronischer Bauteile eine wichtige Rolle. Einen groben Überblick über mögliche Kombinationen von

Halbleiterpaaren, die gute Eigenschaften erwarten lassen, liefert Abbildung 3.9. Es sind verschiedene tetraedrisch koordinierte IV-, III-V- und I-III-VI-Halbleiter zu sehen, deren Bandlücke über dem Gitterparameter aufgetragen sind.

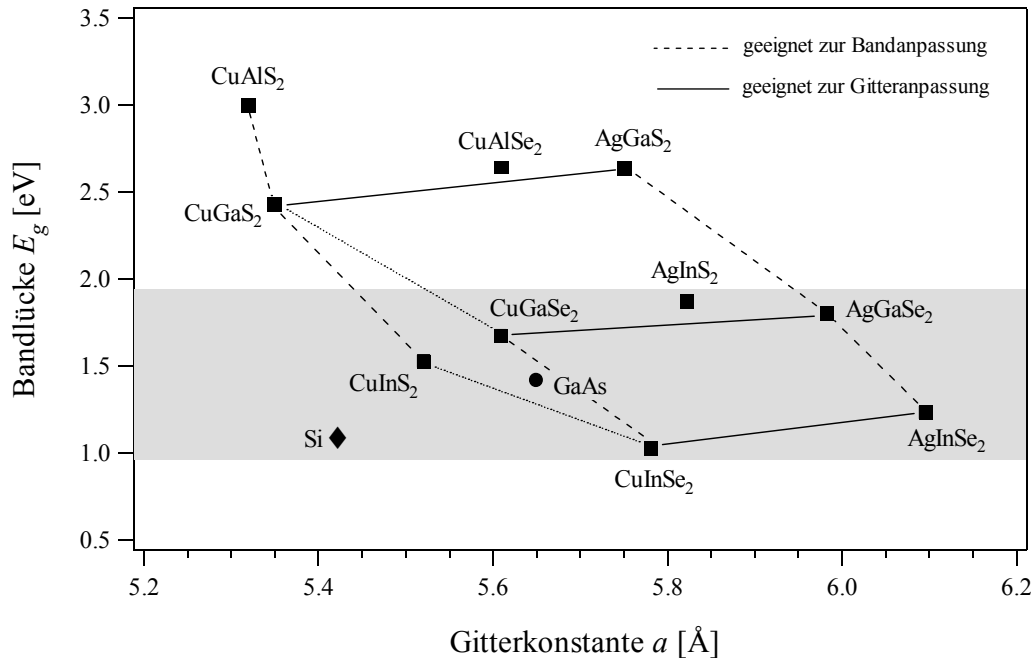


Abbildung 3.9: Bandlücken- und Gitterkonstanten verschiedener Halbleiter mit Diamant- (◆), Zinkblende- (●) und Chalkopyritstruktur (■). Grau hinterlegt ist der Bereich der Bandlücke, der besonders für photovoltaische Anwendungen interessant ist (Daten aus [51, 87] zusammengestellt).

Es ist offensichtlich, daß es für CuInS₂ keinen elementaren oder binären Halbleiter gibt, dessen Gitterkonstante im Bereich von 5,52 Å liegt. Die Gitterfehlانpassung läßt sich also auf diesem Weg nicht optimieren. Andererseits ist CuInS₂ mit seiner Bandlücke optimal für photovoltaische und optische Anwendungen geeignet, so daß die Herstellung von einkristallinem Material von beträchtlichem Interesse ist. Mit einem etwas höheren technischen Aufwand ließe sich jedoch die Gitterfehlانpassung unter Verwendung von Mischverbindungen, deren Gitterkonstanten über das Mischungsverhältnis genau eingestellt werden können, weiter reduzieren. Zu nennen sind binäre IV-IV-Mischungen, wie z.B. Si_{1-x}Ge_x oder frei mischbare pseudobinäre Verbindungen des Typs (III-V)-(III-V), wie z.B. Al_{1-x}In_xP oder ZnS_{1-x}Se_x. Damit könnten einkristalline Substrate mittels epitaktischer Verfahren hergestellt werden, deren Oberflächengitterkonstanten über Konzentrationsgradienten optimal an die von CuInS₂ angepaßt wären [88]. Diese Herangehensweise wird im allgemeinen unter dem englischen Begriff *material engineering* zusammengefaßt.

3.2.3 Mikrotopographie, Defekte und pseudomorphe Schichten

Der Wachstumsmechanismus und die Entstehung von Kristalldefekten lässt sich am besten im atomistischen Bild verstehen. Ein geeignetes Modell zur Anschauung ist der sogenannte Kossel-Kristall mit primitiv kubischer Symmetrie [89, 90]. In diesem Kristall entspricht jedes Atom einem Kubus mit der Kantenlänge a (Gitterkonstante) und dem Atomvolumen $\Omega = a^3$. In Abbildung 3.10 ist die Oberfläche eines solchen Kristalls mit typischen Atomanordnungen und Defekten zu sehen.

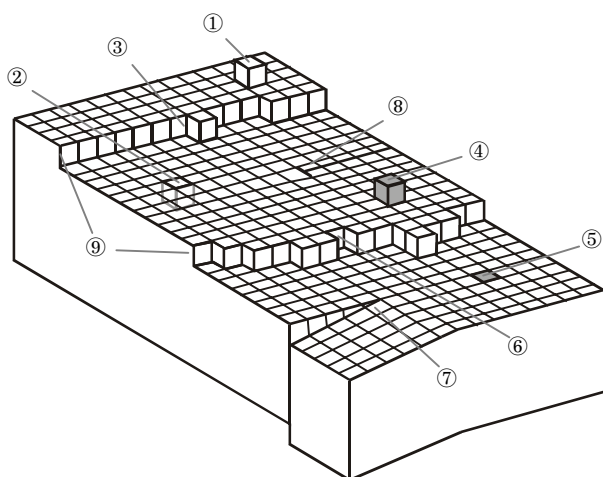


Abbildung 3.10: Mikrotopographie eines Kosselkristalls mit typischen Defekten und Stufen (Bezeichnungen siehe Text).

Die reale Oberfläche ist durch das Auftreten von Stufen ⑨ (*engl. steps*) mit Ecken ③ und Aussparungen ⑥ (*engl. kinks*) gekennzeichnet. Diese Plätze sind die bevorzugten Einbauplätze für Atome während des Kristallwachstums, da deren energetische Situation gegenüber Positionen in der Fläche begünstigt ist [91]. Des weiteren treten an der Oberfläche 0-dimensionale (①, ②, ④ und ⑤) und 1-dimensionale Defekte (⑦ und ⑧), sogenannte Punkt- und Liniendefekte auf. Diese können ebenfalls als Nukleationszentren dienen oder sie werden an der Grenzfläche eingebaut, um Verspannungen im aufwachsenden Material verursacht durch Gitterfehlانpassung zu reduzieren. In diesem Zusammenhang sind vor allem Versetzungen (*engl. dislocations*) zu nennen, deren Gleitebenen (aufgespannt durch Richtungsvektor \mathbf{a} und Burgersvektor \mathbf{b}) in der Grenzfläche liegen und deshalb effektiv Spannungen abbauen können. Einen Überblick möglicher Liniendefekte in Zinkblendestrukturen gibt Ref. [92]. Abbildung 3.14 zeigt als Beispiel zwei unterschiedliche 60°-Versetzungen im Zinkblendegitter. Es sind gebrochene Bindungen entlang der Versetzungslinie zu sehen, die im Falle von Halbleitern als Störstellen in der Bandlücke wirken können. Grundsätzlich werden zwei Typen von Versetzungen mit $\mathbf{a} \parallel \mathbf{b}$ (Schraubenversetzungen) und $\mathbf{a} \nparallel \mathbf{b}$ unterschieden.

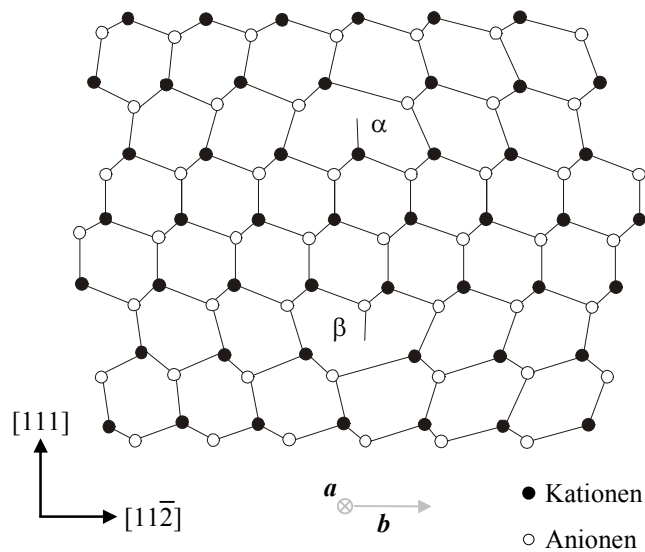


Abbildung 3.11: 60°-Versetzung im Zinkblendegitter (Typ- α und Typ- β). Der Richtungsvektor der Versetzung \mathbf{a} und der Burgersvektor \mathbf{b} bilden einen Winkel von 60°. In der Abbildung ist daher nur die Projektion von \mathbf{b} zu sehen.

Dagegen treten 2-dimensionale Defekte vor allem dann auf, wenn Kristalle mit unterschiedlicher Orientierung zusammenwachsen oder, im Falle von Verbindungskristallen Antiphasengrenzen an einkristallinen Domänen (*engl. APB: antiphase domain boundary*) bilden. In Abbildung 3.12 sind drei Antiphasengrenzen an der $\text{CuInS}_2(112)$ -Oberfläche zu sehen, die durch unterschiedlich ausgerichtete Domänen mit um jeweils 60° gedrehten Oberflächeneinheitszellen verursacht werden.

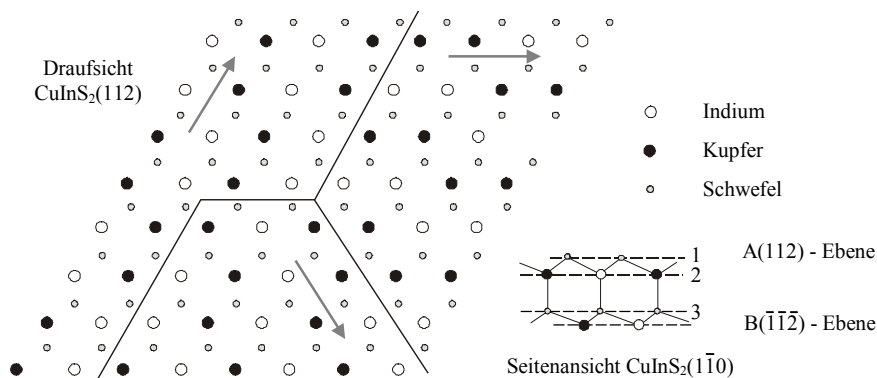


Abbildung 3.12: Antiphasengrenzen auf der $\text{CuInS}_2(112)$ -Fläche verursacht durch Zusammenwachsen von unterschiedlich orientierten Domänen (sichtbar an der Orientierung der Oberflächeneinheitszelle mit (4×2) -Struktur). Die dritte Atomlage ist in der Draufsicht aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

In diesem Bild kann auch die CuAu-Ordnung als periodische Anordnung von APB's entlang der $[001]$ -Richtung interpretiert werden [93]. Aus der Vertauschung von Kationen mit Anionen im Zinkblende- oder Chalkopyritgitter lassen sich noch weitere Typen von Antiphasengrenzen ableiten. Zu nennen sind APB's mit gleicher Anzahl Kationen-Kationen- und Anionen-Anionen

Bindungen oder APB's mit nur einer Sorte dieser Bindungen [94]. Des weiteren kann angenommen werden, daß die in Abbildung 3.13 dargestellten Typen von APB's für die Chalkopyritstruktur von der Molekularitätsabweichung Δm abhängen. So ist zu erwarten, daß sich unter nicht-stöchiometrischen Wachstumsbedingungen die in Abbildung 3.13 b) und c) dargestellten Antiphasengrenzen ausbilden.

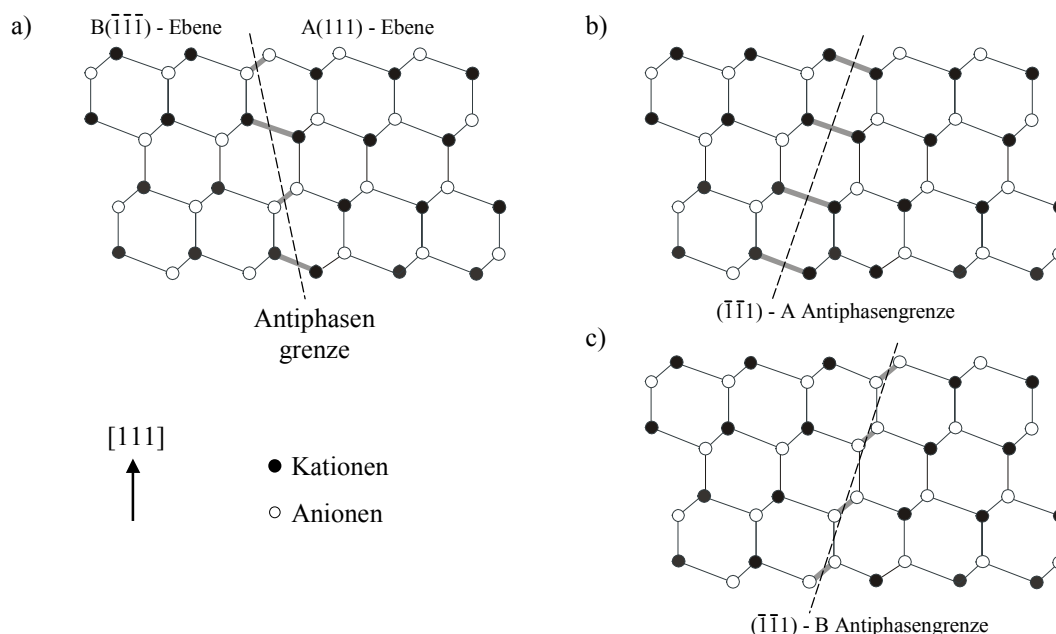


Abbildung 3.13: Antiphasengrenzen in der Zinkblendestruktur, verursacht durch den Austausch von Kationen und Anionen. a) Anzahl der Kationen-Kationen und Anionen-Anionen ist gleich, b) und c) nur eine Sorte von Bindungen ist vorhanden.

Dabei ist im In-reichen Fall mit einer B-Antiphasengrenze (Abbildung 3.13 c)) zu rechnen, da der In-Überschuß durch einen S-Überschuß kompensiert wird, sofern das Wachstum innerhalb des Homogenitätsbereiches auf dem pseudobinären $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ -Schnitt stattfindet. Der Umkehrschluß legt die Vermutung nahe, daß sich im Cu-reichen Fall vor allem A-Antiphasengrenzen ausbilden, wobei jedoch eine Ausdehnung des Homogenitätsbereiches in Richtung Cu_2S bisher noch nicht beobachtet wurde.

Die bisher erläuterten 2-dimensionalen Defektstrukturen zeichnen sich vor allem dadurch aus, daß die geometrische Ordnung des Gitters erhalten bleibt und sich nur die Besetzung der Gitterpunkte ändert (Kationenuntergitterordnung oder Kationen auf Anionenplätzen). Es werden jedoch häufig 2-dimensionale Defekte, wie Stapelfehler oder Zwillinge beobachtet, die durch eine veränderte Lage der Atompositionen gegenüber dem eigentlichen Gitter ausgezeichnet sind. So entstehen

Stapelfehler durch eine von der üblichen Stapelreihenfolge ...-A-B-C-A-B-C-... (Zinkblende) abweichende Reihenfolge, wie z.B. ...-A-B-A-B-C-... . Es sei angemerkt, daß in von der Diamantstruktur abgeleiteten Gittern die Gitterpositionen einer Lage mit einer zweiatomigen Basis besetzt sind. Des weiteren kann es durch geordnete Stapelfehler zu polymorphen Strukturen oder gar zu einem Phasenwechsel von der Zinkblendestruktur zur Wurtzitstruktur ...-A-B-A-B-A-B-... kommen. Aus dem Vergleich der Bildungsenergien von Versetzungen und Stapelfehlern unterschiedlicher binärer Verbindungshalbleiter läßt sich ableiten, daß mit zunehmender Ionizität die Bildungsenergie der betrachteten Defekte abnimmt [92, 95]. Im Falle der zu CuInS_2 isoelektronischen Verbindung $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ ergeben sich für deren binären Konstituenten ZnS und CdS sogar minimale Werte für die Stapelfehlerenergie. Es ist anzunehmen, daß für CuInS_2 mit seinen stark ionischen In-S- und Cu-S-Bindungen ähnliches gilt.

Dagegen führt das Zusammenwachsen von zwei getrennten Kristallbereichen, die durch Drehung um 180° um die $[112]$ -Richtung auseinander hervorgehen zu einer Zwillingsgrenze. Anschaulich lassen sich die zwei Kristallbereiche durch eine Invertierung der Stapelreihenfolgen ineinander überführen, d.h. ...-A-B-C-A-B-C-... wird zu ...-A-C-B-A-C-B-... .

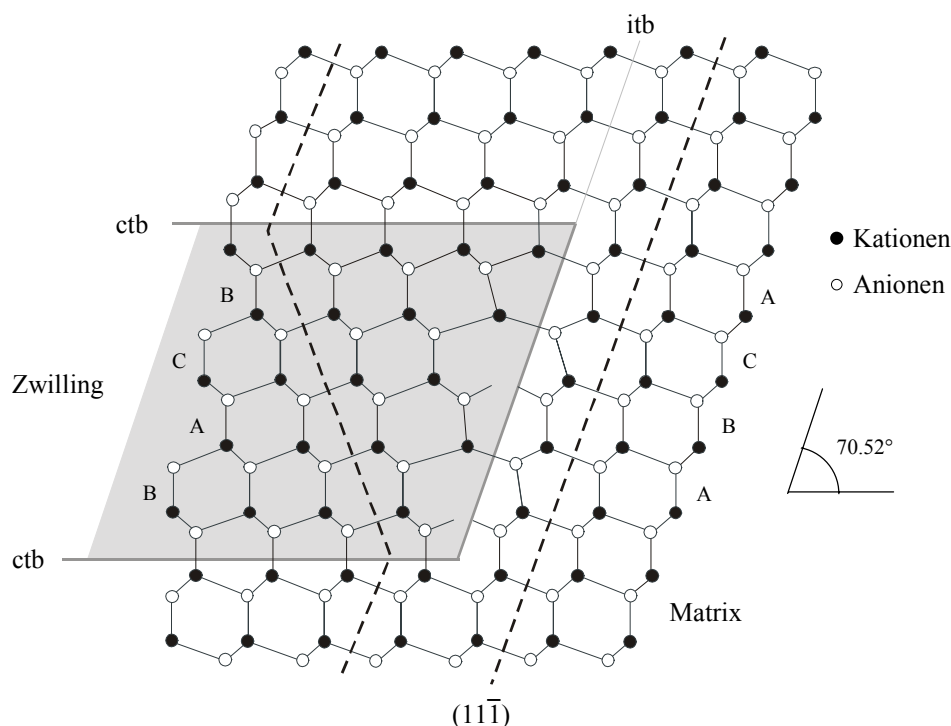


Abbildung 3.14: Verzwilligter Bereich in einem Zinkblendekristall (grau unterlegt). Als gestrichelte Linien sind die Kristallorientierungen entlang den $[111]$ -Richtungen dargestellt. (ctb: kohärente Zwillingsgrenze und itb: incohärente Zwillingsgrenze)

In Abbildung 3.14 ist eine solche Defektstruktur im Zinkblendekristall zu sehen. Die gegenüber der (111)-Ebene um 70.52° geneigte $(11\bar{1})$ -Ebene des Wirtskristalls (Matrix) erscheint im Zwillingsbereich entsprechend gedreht. An der Grenzfläche Zwillings/Matrix selbst lassen sich zwei Typen von Zwillingsgrenzen identifizieren: Eine, die keine gebrochenen Bindungen (*engl. ctb: coherent twin boundary*) und eine, die gebrochene Bindungen (*engl. itb: incoherent twin boundary*) enthält (Ref.[96]). Man erkennt, daß die Atome an der inkohärenten Zwillingsgrenze eine bestimmte Anzahl von Atomlagen nach Ausbildung der ersten kohärenten Zwillingsgrenze so angeordnet sein können, daß der Kristall in [111]-Richtung wieder in Matrixform weiter wachsen kann. Es bildet sich dann die zweite kohärente Zwillingsgrenze aus. Wieder ist zu bemerken, daß vor allem das Auftreten von inkohärenten Zwillingsgrenzen bei Chalkopyriten kompositionsabhängig sein kann.

Mit Hilfe der hochauflösenden Elektronenmikroskopie (*engl. TEM, transmission electron microscopy*) können Versetzungen, Stapelfehler und Zwillingsgrenzen in Querschnittspräparaten an epitaktischen Schichten als Durchstoßlinien in der Präparationsebene sichtbar gemacht werden.

Pseudomorphe Schichten

Es ist bekannt, daß für heteroepitaktische Systeme mit genügend kleiner Gitterfehlpassung das Depositmaterial bis zu einer kritischen Schichtdicke h_c verspannt aufwächst und die Gitterkonstante des Substratkristalls annimmt. Allgemein wird dieses Verhalten unter dem Begriff Pseudomorphismus zusammengefaßt [97]. Ist die Schichtdicke größer als h_c , so reicht die elastische Energie in der Schicht aus, um Versetzungen auszubilden, die zur Relaxation des aufgewachsenen Films führen. Erste Berechnungen dazu wurden von Frank und van der Merwe durchgeführt [98]. Sie verglichen dabei die Bildungsenergie von Liniendefekten mit der schichtdickenabhängigen Verspannungsenergie, die durch die Gitterfehlpassung an der Grenzfläche verursacht wird unter der Voraussetzung, daß der Film glatt und kohärent zum Substrat aufwächst. Eine Weiterentwicklung von Matthews und Blakeslee [99] berücksichtigt zusätzlich die Abhängigkeit der Versetzungsenergie vom Spannungszustand in der Versetzungsebene. Dies führt auf folgende transzendente Gleichung für die kritische Schichtdicke h_c :

$$h_c = \frac{b}{8\pi \cdot |f|} \cdot \frac{1 - (\nu \cdot \cos^2 \alpha)}{(1 + \nu) \cdot \cos \beta} \cdot \left\{ \ln \left(\frac{h_c}{b} \right) + 1 \right\} \quad (3.19)$$

mit b : Komponente des Burgersvektors \mathbf{b} , die die Gitterfehlpassung verringert, f : Gitterfehlpassung, α : Winkel zwischen der Versetzungslinie \mathbf{a} dem Burgersvektors \mathbf{b} , β : Winkel zwischen der Gleitebene der Versetzung und der Grenzfläche senkrecht zur Schnittlinie beider Flächen und

ν : Poisson-Zahl. Leider ist Gleichung (3.19) für geringe Verzerrungen (bis 2%) nicht eindeutig lösbar und läßt zwei Werte für h_c zu [100]. Außerdem wird nur eine Sorte von Versetzungen berücksichtigt. In realen Systemen treten jedoch oftmals Versetzungsnetzwerke auf, die aus unterschiedlichen Typen von Versetzungen aufgebaut sein können. Eine Anpassung von Gleichung (3.19) an das betrachtete Schichtsystem ist daher oft unumgänglich. So werden z.B. für die technologisch interessanten III-V-Schichtsysteme generell zu kleine kritische Schichtdicken ermittelt. Empirisch wurde für diese Schichtsysteme folgender Zusammenhang zwischen der kritischen Schichtdicke h_c und der Gitterfehlانpassung f gefunden [101]:

$$h_c [nm] = \frac{0.8}{|f|} \quad (3.20)$$

Übertragen auf die Heteroepitaxiesysteme Si/CuInS₂ und GaAs/CuInS₂ ($f \approx \pm 2\%$) ergibt sich daraus eine kritische Schichtdicke von $h_c \approx 40$ nm, sofern der CuInS₂-Kristall ideal aufwächst.

Das Konzept pseudomorpher Schichten hängt sehr stark von der Gültigkeit kontinuumsmechanischer Betrachtungsweisen ab. So ist der ionische Bindungsanteil in CuInS₂ entsprechend der Elektronegativitäten nach Phillips sehr hoch und es muß unter Umständen mit anderen Mechanismen des Spannungsabbaus gerechnet werden. Denkbar sind veränderte elektrostatische Verhältnisse an der Grenzfläche, die die energetische Situation beeinflussen und die im Rahmen der elastischen Theorie bisher noch nicht berücksichtigt wurden. Vor allem bei Heteroübergängen, die Grenzflächendipole ausbilden, sollte dieser Effekt einen deutlichen Einfluß auf die Morphologie des Wachstums haben. Hinzu kommt, daß eine Abweichung von der Stöchiometrie bei ternären Systemen zum Einbau von kompositionsabhängigen Defekten oder zur Ausbildung eigener Phasen führen kann. Es wird ersichtlich, daß der Zustand der Grenzfläche einen großen Einfluß auf die Qualität der epitaktischen Schicht hat.

3.2.4 Grenzflächenreaktionen

Die Schichtqualität wird bei der Heteroepitaxie entscheidend durch die energetische Situation an der Grenzfläche beeinflußt. In diesem Zusammenhang spielen Grenzflächenreaktionen eine wichtige Rolle, da diese die Bindungszustände der beteiligten Reaktionspartner am Heterokontakt ändern. Dadurch werden Spannungen zu Beginn des Schichtwachstums induziert, die den Zustand der Grenzfläche bestimmen. Die entscheidenden Prozesse finden vor allem in der initiellen Wachstumsphase statt.

Einen weiteren wichtigen Einfluß haben Interdiffusionsprozesse an der Grenzfläche. Dabei müssen im Falle der Heteroeptaxie von Halbleiter/Halbleiter- oder Metall/Halbleiter-Paaren zwei Effekte berücksichtigt werden. Dies ist zum einen die Diffusion von Atomen oder Ionen und zum anderen die Diffusion von freien Ladungsträgern aus dem Substratmaterial in den Film und umgekehrt. Letztgenannter Prozeß kann unter Umständen eine schichtdickenabhängige Bandverbiegung im aufwachsenden Halbleiter verursachen, die zu veränderten Wachstumsbedingungen an dessen Oberfläche führt. Beide Prozesse können sich gegenseitig beeinflussen (positive Ionen wandern in die eine und Elektronen in die andere Richtung). So wurde z.B. für das Heteroeptaxiesystem Si(100)/CdSe mittels PES-Methoden über 390 °C eine Vermischung der Grenzfläche nachgewiesen, wobei nicht geklärt werden kann, ob Se in das Si-Substrat eindiffundiert oder Si in den CdSe-Film [102]. Auch das Heteroeptaxiesystem Si(100)/InAs/Si zeigt bei Substrattemperaturen von etwa 700 °C starke Interdiffusion, die mit der Bildung einer Si-In-As-Festkörpermischung (*engl. solid solution*) verbunden ist [103]. Des weiteren finden Tiwari und Mitarbeiter für epitaktische CuInSe₂-Filme auf Si(111) mittels TEM-, RBS- und EDX-Methoden eine dünne Cu-Se-Si-Grenzschicht verursacht durch Interdiffusion [104].

Für die Heteropaare Si/CuInS₂ und GaAs/CuInS₂ sind vor allem deren Mischphasen im Si-Cu-In-S- oder Ga-As-Cu-In-S-System an der Grenzfläche von Interesse. So wurde von der Arbeitsgruppe um Bringans die Grenzflächenchemie am verwandten Heteroeptaxiesystem Si(100)/ZnSe mittels TEM-Methoden untersucht [105]. Sie finden eine amorphe SiSe₂-Grenzflächenphase, die mit zunehmender Substrattemperatur dicker wird, wobei die Anwesenheit von As die Reaktion von Si mit Se verhindert. Des weiteren wird an den Heteroeptaxiesystemen Si/PtSi/Cu und Si/YBa₂Cu₃O_x bei Erhitzen über 500 °C die Interdiffusion von Cu unter Bildung von CuSi_x beobachtet [106, 107]. In diesem Zusammenhang stellt sich die für die Heteroeptaxie von Verbindungshalbleitern mit Zinkblendestruktur auf (111)-orientierten Substraten wichtige Frage: Beginnt der Kristall entsprechend einer (111)-A oder einer ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)-B Fläche zu wachsen (siehe Abbildung 3.12) und wie wird dieser Prozeß beeinflusst? Eine Möglichkeit der Einflußnahme, stellt die Vorbehandlung des Substrates mit anderen Elementen im Monolagenbereich dar, die eine Stabilisierung der Substratoberfläche (Terminierung) bewirken oder, die als oberflächenaktive Katalysatoren (*engl. surfactants*) den initiellen Reaktionsprozeß beeinflussen und zu einem verbesserten Kristallwachstum führen. So läßt sich das heteroeptaktische Wachstum von ZnS und ZnSe auf Si durch die Vorbehandlung mit N und As deutlich verbessern [108-110] und GaAs-Schichten auf Si zeigen eine verbesserte Kristallqualität durch Adsorption einer Monolage Ga vor dem eigentlichen Wachstumsvorgang [111]. Außerdem kann der Photostrom von Si(111)/CdS-Dioden durch wasserstoff-

terminierte Si-Substrate gesteigert werden [112] und die Kristallinität von GaAs auf Si wird durch dünne ZnSe-Zwischenschichten verbessert. Ebenfalls wurde von Fenner gezeigt, daß die naß-chemische H-Terminierung von Si-Oberflächen mittels HF-haltigen Lösungen geeignet ist, um Substrate für die Heteroepitaxie herzustellen [113]. Weiter wurde der Einsatz von In, Ga, Sb, und As in der Si-Homoepitaxie von mehreren Gruppen erfolgreich untersucht [114-118]. Grundsätzlich wird dabei versucht, über die Erniedrigung der Oberflächenenergie ein 3-dimensionales Inselwachstum zu unterdrücken und zu einem 2-dimesionalen Lagenwachstum zu kommen. Dagegen ist die Adsorption von S auf Si aufgrund der technischen Schwierigkeiten bei der Anwendung von Schwefel im Ultrahochvakuum experimentell anspruchsvoller. So finden Weser und Mitarbeiter nach S-Adsorption auf Si(100) eine amorphe SiS_2 Grenzflächenphase [119]. Im Gegensatz dazu kommen Hahn und Mitarbeiter anhand von LEED-Untersuchungen zu dem Schluß, daß die Adsorption von S auf Si(001)(2x1) zu einer geordneten Si(001) (1x1):S Terminierung führt [120]. Außerdem finden sie in Adsorptionsexperimenten von S auf Si(111)(7x7) eine Si(111)(4x4):S Oberfläche [25]. Anhand der genannten Beispiele wird deutlich, wie vielfältig und komplex die Prozesse an Grenzflächen sind und welche Auswirkungen sie auf das darauf folgende epitaktische Wachstum haben können.

4 Versuchsanordnung und Meßverfahren

Dieses Kapitel widmet sich der Beschreibung der Versuchsanordnung und der verwendeten Meßverfahren. Im ersten Unterkapitel wird die in dieser Arbeit verwendete Anlage zur Molekularstrahlepitaxie (MBE-Kammer) und deren Wirkungsweise beschrieben. Im zweiten Unterkapitel werden optischen Echtzeitverfahren zur Wachstumsanalyse vorgestellt, wobei in einem eigenem Abschnitt die neu aufgebauten Experimente zur Reflektometrie und Lichtstreuung erläutert werden. In weiteren Kapiteln werden die in dieser Arbeit angewandten in-situ Charakterisierungsmethoden Photoelektronenspektroskopie (*engl. PES: photoelectron spectroscopy*) und Beugung niederenergetischer Elektronen (*engl. LEED: low energy electron diffraction*) sowie die ex-situ Charakterisierungsmethoden Ionenrückstreuung (*engl. RBS: Rutherfordbackscattering*) und Röntgendiffraktometrie (*engl. XRD: x-ray diffraction*) behandelt. Zum Schluß wird die naß-chemische Vorbehandlung der Epitaxiesubstrate beschrieben und der Ablauf der Versuchsdurchführung von der Schichtpräparation bis zur in-situ Charakterisierung geschildert.

4.1 Versuchsanordnung zur Molekularstrahlepitaxie

In Abbildung 4.1 ist der schematische Aufbau der MBE-Kammer zur Herstellung epitaktischer CuInS_2 -Filme zu sehen. Die das Vakuum erzeugenden Anlagenteile und der Substrathalter sind aus

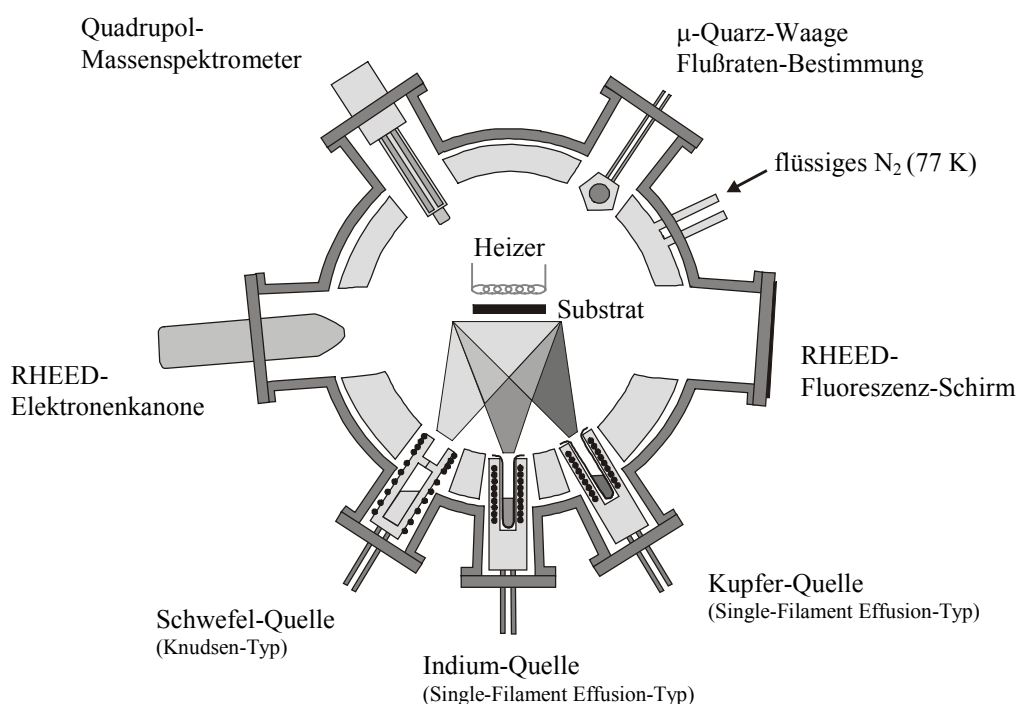


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau der MBE-Kammer zur CuInS_2 -Epitaxie.

Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. Die UHV-taugliche Kammer der Firma NTG ist aus Edelstahl nach eigenen Plänen gefertigt und in einer doppelwandigen Ausführung mit befüllbaren Kühlschilden versehen, die während des Bedampfungsvorganges mit Hilfe von flüssigem Stickstoff auf $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (77 K) gehalten werden. Damit soll eine Rückevaporation von aus der Gasphase adsorbierten Teilchen in das Vakuum verringert werden. Des weiteren sind die elementaren Verdampferquellen zu sehen, die die für den Epitaxieprozeß notwendigen Molekularstrahlen erzeugen. Als Schwefel-Quelle wird eine selbstkonstruierte Knudsen-Quelle mit einer Aperturöffnung von 0.5 mm verwendet. Sie besitzt eine zusätzliche Wasserkühlung, die bei $12\text{ }^{\circ}\text{C}$ (285 K) betrieben wird und ein unkontrolliertes Abdampfen von Schwefel aus der Verdampferstufe verhindert. Die Schwefel-Quelle selbst läßt sich mit etwa 120 g hochreinem Schwefel (99.9995 %) befüllen, der in Plättchenform von der Firma Alfa-Aesar geliefert wird. Insgesamt wurden für die Experimente in dieser Arbeit etwa 800 g Schwefel verdampft, woraus auf die enorme Belastung für die Vakuumkomponenten des Systems geschlossen werden kann. Die Indium- und Kupfer-Quellen hingegen entsprechen kommerziell erhältlichen Effusionsquellen der Firma Createc-Fischer, bei denen das Verdampfungsgut in konische Bornitrid-Tiegel gefüllt und über Widerstandsheizungen (Molybdän \varnothing 1 mm) auf die entsprechende Verdampfungstemperatur gebracht wird. Im Falle der Kupfer-Quelle wird eine Dual-Filament-Quelle verwendet, bei der der Mündungsbereich des Bornitrid-Tiegels zusätzlich separat geheizt werden kann, um ein Zuwachsen mit Kupferschwefelverbindungen zu vermeiden. Das Substrat selbst wird auf einem aus Tantal gefertigten Spezialträger geklemmt, der beim Transfer in die MBE-Kammer in eine spezielle Halterung des heizbaren Manipulators geschoben wird und in den Fokus der konzentrisch angeordneten Quellen gebracht werden kann. Der Abstand des Substrats von den Öffnungen der Quellen variiert je nach Manipulatorposition zwischen 12-14 cm. Alle Komponenten des Haltesystems sind aus Molybdän oder Tantal gefertigt, um ein Ausgasen von das Wachstum störenden Verunreinigungen bei Temperaturen um $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu verhindern. Zur besseren Kontrolle der Substrattemperatur kommt ein Mantelthermoelement zum Einsatz, welches sich beim Einschleusen in eine Bohrung des Substratträgers schiebt und dessen Temperatur etwa 1 mm unterhalb der Substratrückseite ermittelt. Weitere, an der MBE-Anlage befindliche Komponenten sind ein RHEED-System (Modell EK35) der Firma Staib-Instrumente, welches mittels Beugung hochenergetischer Elektronen im streifenden Einfall (*engl. RHEED: reflection high energy electron diffraction*) strukturelle Untersuchungen zur Epitaxie in der initiellen Wachstumsphase ermöglicht, eine μ -Quarz-Waage der Firma Leybold-Inficon, mit der die Flußraten der Indium- und Kupfer-Quellen bestimmt werden können und ein Quadrupol-Massenspektrometer (Modell QMA400) der Firma Balzers zur Kontrolle der Restgaszusammensetzung. Konstruktionsbedingt sind die Quellen zwischen 30° und 45° gegenüber der

Horizontalen geneigt, so daß der Meniskus des aufgeschmolzenen Füllguts nicht symmetrisch zur Heizwicklung ausgerichtet ist. Um eine ungleichmäßige Verdampfung zu vermeiden, wurde deshalb in beide Metallquellen nur etwa 30 g Material eingewogen. Dadurch konnten die Stabilität der Kupferquelle verbessert werden. Während der Bedampfungsvorgänge liegen die Temperaturen der einzelnen Quellen und des Substrates im Bereich von $T_{Cu} = 1150-1200\text{ °C}$ (1423-1473 K), $T_{In} = 770-820\text{ °C}$ (1043-1093 K), $T_S = 160-180\text{ °C}$ (433-453 K) und $T_{Sub} = 400-600\text{ °C}$ (673-873 K). Dabei erfolgt die auf 0.1 °C genaue Regelung der Temperaturen über sechs identische PID-Regler (Modell 902) der Firma Eurotherm, die einzeln über eine serielle Schnittstelle (RS422/485) vom Steuerrechner aus adressiert, geladen und ausgelesen werden können. Für diesen Zweck wurde ein Programm auf der Basis von IGOR 3.12 der Firma Wavemetrics entwickelt, welches neben den Steuer- und Kontrollaufgaben des Epitaxieprozesses weitere Meßgrößen erfassen kann. Zu nennen sind eine rechnergesteuerte Flußratenbestimmung mit der μ -Quarz-Waage, das Auslesen der Spektren des Quadrupol-Massenspektrometers und die Erfassung der Daten der über Lock-In Verstärker aufbereiteten optischen Signale während des Wachstums der epitaktischen $CuInS_2$ -Schichten.

4.2 Echtzeitverfahren zur Wachstumsanalyse

Echtzeitverfahren zur Wachstumsanalyse zeichnen sich dadurch aus, daß die gewonnenen Daten vor allem Aussagen über die Dynamik des Herstellungsprozesses zulassen. Am Anfang der Entwicklung stand vor allem die Kontrolle dünner dielektrischer Filme im Vordergrund, die als Antireflexschichten auf Linsen oder als optische Filter auf Gläsern aufgebracht werden. Dabei gilt es, die Dicke exakt an den entsprechenden Verwendungszweck anzupassen [121]. Im Gegensatz dazu konzentriert sich die heutige Forschung auf die Kontrolle der Herstellung technisch relevanter Festkörpermateriale, wie z.B. qualitativ hochwertige Halbleiterschichten für die Mikroelektronik. Besonders bei halbleitenden Materialien bieten sich optische Verfahren der Echtzeitkontrolle an, da deren optische Konstanten im Wellenlängenbereich von 200 bis 2000 nm (~ 6.0 bis 0.5 eV) starke Änderungen aufweisen, aus denen sich materialspezifische Eigenschaften ableiten lassen. So gelang es D.E. Aspnes und Mitarbeitern 1992 zum ersten Mal mit Hilfe von in-situ Ellipsometrie parabolische Quantumwell-Strukturen während des Wachstums von $Al_xGa_{1-x}As$ herzustellen [122]. In [123] gibt er einen Überblick über einige Methoden zur in-situ Charakterisierung des Wachstums dünner, epitaktischer Filme mittels optischer Sonden. Zu nennen sind *engl. RAS: reflectance anisotropy spectroscopy*, *SPA: surface photoabsorption*, *PRS: p-polarized reflectance spectroscopy*, *LLS: laser light scattering*, *SHG: second-harmonic generation*, *NIRS: normal incidence reflectance spectroscopy* und *SE: spectral ellipsometry*. Den meisten Methoden

gemeinsam ist die möglichst genaue und instantane Ermittlung der Änderung der optischen Konstanten (n , k) oder (ε_1 , ε_2) der Oberfläche des Filmes, um daraus Informationen über die Komposition zu erhalten, bevor die eigentliche Filmbildung abgeschlossen ist. In diesem Zusammenhang wird häufig von einer reaktiven Oberflächenschicht (*engl. SRL: surface reaction layer*) gesprochen, die im wesentlichen die Dynamik des Filmwachstums und damit die Qualität der aufgetragenen Schicht bestimmt. Im folgenden werden die Reflektometrie und die Lichtstreuung als optische Echtzeitmethoden näher vorgestellt.

4.2.1 Reflektometrie und Lichtstreuung

In Abbildung 4.2 ist der experimentelle Aufbau zur Erfassung des Reflexions- und des Streulichtsignals während des Wachstums zu sehen.

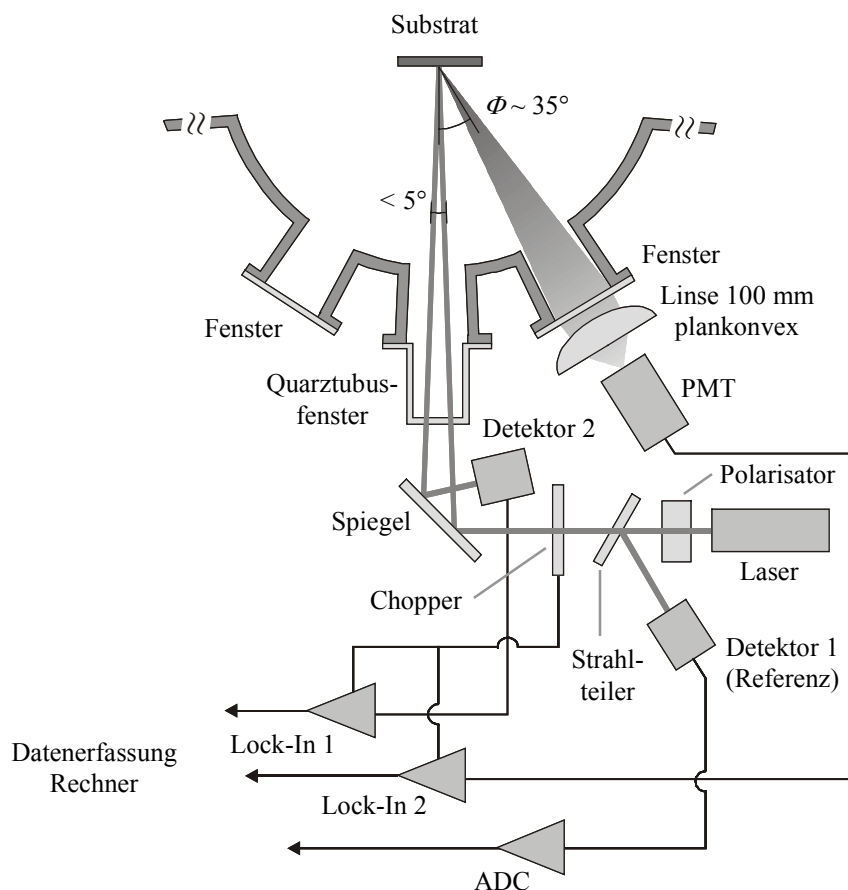


Abbildung 4.2: Experimentelle Anordnung zur Erfassung der Reflexion und der Streuung während des Wachstums.

Der von einem HeNe-Laser (2 mW) erzeugte monochromatische Lichtstrahl mit einer Wellenlänge 632.8 nm passiert zunächst einen Polarisator (Glan-Thompson), bevor er auf einen Strahlteiler trifft, an dem etwa 10% der Lichtintensität über Reflexion ausgekoppelt und von Detektor 1 erfaßt

werden. Das Signal ist so groß, daß der Photodetektor (Si-Diode) ohne Vorspannung betrieben werden kann und die erzeugte Photospannung direkt proportional zur am Strahlteiler transmittierten Lichtintensität ist. Danach wird der Laserstrahl durch einen Chopper rechteckförmig moduliert und über einen Umlenkspiegel (\varnothing 50 mm) auf das Substrat gerichtet. Über ein Quarztubusfenster (\varnothing 30 mm) gelangt der Lichtstrahl in den Rezipienten der Vakuumkammer und trifft in quasi senkrechter Anordnung auf den aufwachsenden Film, von wo er reflektiert und über das selbe Fenster und den selben Umlenkspiegel auf Detektor 2 gerichtet wird. Bei den Detektoren der Firma EG&G (HUV-4000B) handelt es sich um großflächige Si-Dioden mit integrierten Verstärkern, die sehr variabel betrieben werden können. Die Eintrittsöffnungen beider Detektorgehäuse wurden zusätzlich mit Kantenfiltern der Firma Schott (RG630) versehen, um den Anteil an Streulicht aus der Umgebung so klein wie möglich zu halten. Zusätzlich zu dieser Maßnahme ist die gesamte Einheit in einem schwarzen, lichtabweisenden Gehäuse untergebracht. Während des Wachstums werden die Signale der beiden Si-Detektoren auf einen digitalen Lock-In Verstärker der Firma Stanford Research (Modell SR830) geleitet und in aufbereiteter Form über die serielle Schnittstelle (RS232) dem Rechnersystem zugeführt, wo sie zeitgleich ausgewertet und archiviert werden können. Dabei wird das Signal von Detektor 2 entsprechend der Lock-In Technik demoduliert, wogegen das Signal von Detektor 1 über einen von vier zusätzlich am selben Gerät vorhandenen 16-bit Analog/Digital-Wandler direkt verarbeitet wird.

Das Streulicht gelangt dagegen über eine plankonvexe Sammellinse mit 100 mm Brennweite auf die Photokathode ($10 \times 10 \text{ mm}^2$) eines Sekundärelektronenverstärkers der Firma Hamamatsu (Modell R928). Dieser wird durch ein schmalbandiges Interferenzfilter (632.8 nm Durchlaßwellenlänge) vor zu hohen Lichtintensitäten geschützt. Die gesamte Einheit zur Erfassung des Streulichtes ist in kompakter Bauform in etwa 45 cm Abstand vom Kammermittelpunkt und in einem Winkel von 35° gegen die Oberflächennormalen des Substrates auf ein UHV-Fenster mit 65 mm Innendurchmesser montiert. Das Ausgangssignal des bei 800 V betriebenen Photomultipliers wird auf den Eingang eines analogen Lock-In Verstärkers der Firma Ortec (Modell SC9509) gegeben und von dort über einen weiteren Analog/Digital-Konverter und die serielle Schnittstelle zeitgleich mit den anderen Signalen dem Rechner übermittelt.

Reflexion an dünnen Schichten

Schon 1832 erklärte G. B. Airy das Auftreten sogenannter Newtonscher Ringe durch Vielstrahlinterferenz an zwei planparallelen Platten mit unterschiedlichem Brechungsindex n bzw. unterschiedlicher Dielektrizitätskonstante ε [124]. Der grundsätzliche Aufbau eines solchen Schichtsystems ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Dabei werden isotrope und planparallele Schichten

angenommen, die in einer erster Betrachtungsweise nicht absorbierend sind. Die Angaben der \mathbf{E} -Vektoren beziehen sich jeweils entweder auf p - oder s -polarisiertes Licht.

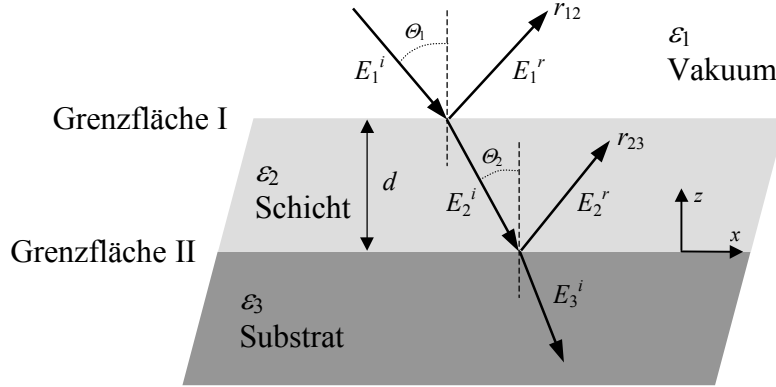


Abbildung 4.3: Reflexion an einer dünnen Schicht.

Unter Anwendung der Grenzbedingungen für das \mathbf{E} -Feld an den Grenzflächen I ($z=d$) und II ($z=0$) und unter Beachtung des unterschiedlichen Gangunterschieds der Teilwellen an den entsprechenden Grenzflächen ergeben sich die bekannten Formeln der komplexen Reflexionskoeffizienten r_p und r_s für p - bzw. s -polarisiertes Licht an einer dünnen Einzelschicht [125, 126]:

$$r_p = \frac{r_{12p} + r_{23p} \cdot e^{-2i\beta}}{1 + r_{12p} \cdot r_{23p} \cdot e^{-2i\beta}} \quad (4.1)$$

$$r_s = \frac{r_{12s} + r_{23s} \cdot e^{-2i\beta}}{1 + r_{12s} \cdot r_{23s} \cdot e^{-2i\beta}} \quad (4.2)$$

mit r_{12s} , r_{23s} , r_{12p} und r_{23p} als Fresnel'sche Koeffizienten der jeweiligen Grenzfläche für p - bzw. s -polarisiertes Licht. Der in Gleichung (4.1) und (4.2) auftretende Phasenfaktor β hat die Form:

$$\beta = \frac{2\pi \cdot d}{\lambda} \cdot \sqrt{\varepsilon_2 - \varepsilon_1 \cdot \sin^2 \Theta_1} \quad (4.3)$$

Bei senkrechten Lichteinfall, d.h. $\Theta_1 = \Theta_2 = 0$ lassen sich r_{12s} , r_{23s} , r_{12p} und r_{23p} wie folgt darstellen:

$$r_{12s} = r_{12p} = \frac{\sqrt{\varepsilon_2} - \sqrt{\varepsilon_1}}{\sqrt{\varepsilon_2} + \sqrt{\varepsilon_1}} = \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \quad \text{und} \quad r_{23s} = r_{23p} = \frac{\sqrt{\varepsilon_3} - \sqrt{\varepsilon_2}}{\sqrt{\varepsilon_3} + \sqrt{\varepsilon_2}} = \frac{n_3 - n_2}{n_3 + n_2} \quad (4.4)$$

Des weiteren vereinfacht sich Gleichung (4.3) zu:

$$\beta = \frac{2\pi \cdot d}{\lambda} \cdot \sqrt{\varepsilon_2} = \frac{2\pi \cdot d \cdot n_2}{\lambda} \quad (4.5)$$

Es wird ersichtlich, daß bei senkrechtem Einfall die Polarisation der einfallenden Welle keine Rolle mehr spielt. Beim Übergang zu absorbierendem Material, d.h. $\alpha > 0$ muß der Brechungsindex n durch den komplexen Brechungsindex $\eta = n - i \cdot k$ mit $k = \alpha \cdot \lambda / (4\pi)$ ersetzt werden. Für eine CuInS_2 -Schicht auf Silizium ergibt sich damit für $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ aus Gleichungen (4.1) oder (4.2) die in Abbildung 4.4 dargestellte Intensitätsverteilung der Reflexion $R = |r_p|^2 = |r_s|^2$ über der Schichtdicke d bei senkrechtem Lichteinfall. Dabei wurden folgende Werte der optischen Konstanten $\eta = n - i \cdot k$ angenommen: $n_{\text{CuInS}_2} = 2.83$, $k_{\text{CuInS}_2} = 0.18$, $n_{\text{Si}} = 3.88$ und $k_{\text{Si}} = 0.02$ [76, 77].

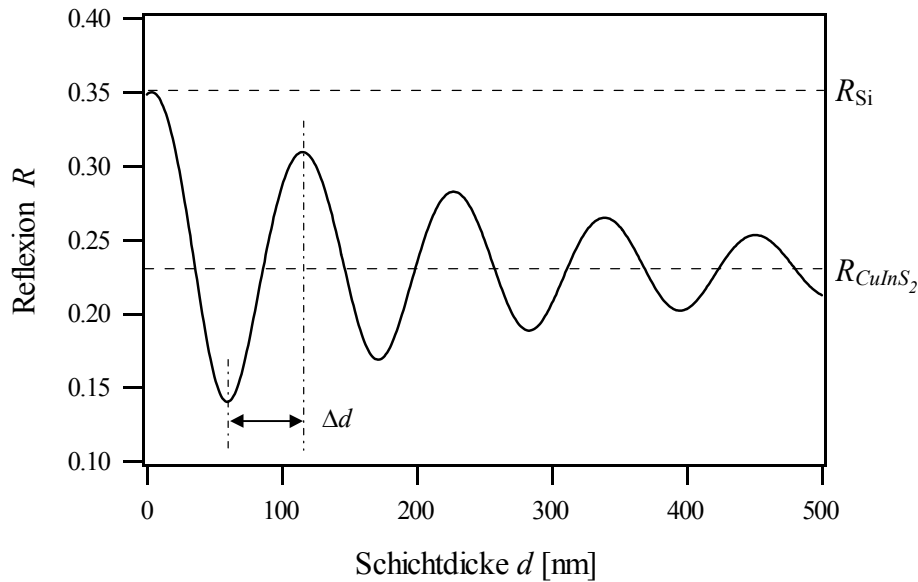


Abbildung 4.4: Theoretisch berechnete Reflexion an CuInS_2 auf Si in Abhängigkeit von der Dicke der Schicht bei senkrechtem Lichteinfall.

Es sind deutlich Oszillationen zu sehen, die durch Interferenzen in der CuInS_2 -Schicht verursacht werden. Entsprechend der Bedingung $(n_1 - n_2) \cdot (n_2 - n_3) = 1.74 > 0$ [125] beginnt die Kurve mit einem lokalen Maximum bei $R_{\text{Si}} = |(\eta_3 - \eta_1) / (\eta_3 + \eta_1)|^2 = 0.35$. Des weiteren läßt sich bei Kenntnis des Brechungsindex n_2 die Dicke der Schicht aus der Beziehung $\Delta d = \lambda / (4 \cdot n_2)$ bestimmen. Dadurch bietet sich die Möglichkeit, während des Herstellungsprozesses die Wachstumsgeschwindigkeit oder die Dicke des aufwachsenden Filmes zu ermitteln. Am Beispiel von CuInS_2 auf Si zeigt sich, daß ab ungefähr 60 nm eine Schichtdickenbestimmung aus der Auswertung zweier lokaler Extrema möglich ist. Weiter ist zu erkennen, daß mit zunehmender Schichtdicke d der Wert der Reflexion R

gegen den neuen Grenzwert R_{CuInS_2} strebt. Dieser Wert wird durch den Fresnel'schen Koeffizient von CuInS_2 zu $R_{\text{CuInS}_2} = |(\eta_2 - \eta_1)/(\eta_2 + \eta_1)|^2 = 0.23$ bestimmt.

Es sei erwähnt, daß die Abbildung 4.4 dargestellte Kurve unter der Annahme einer homogen aufwachsenden Schicht berechnet wurden, d.h. die optischen Konstanten sich über der Dicke nicht ändern. Im Experiment dagegen bewirken Kompositionsabweichungen Änderungen der optischen Konstanten und somit Änderungen im Reflexionssignal. Im Falle von Reflexionsmessungen bei senkrechtem Lichteinfall ist die instantane Ermittlung der optischen Konstanten der äußersten Grenzschicht des aufwachsenden Films im Rahmen des „Virtual Interface“ Konzeptes nach D.E. Aspnes nicht möglich, da die Phasenlage der komplexen Größen r_p oder r_s aufgrund deren Betragsbildung nicht erfaßt wird [127]. Trotzdem bietet die Auswertung der experimentell ermittelten Reflexionskurven (aufgenommen über den gesamten Wachstumsprozeß) die Möglichkeit, Aussagen über eine Veränderung der optischen Konstanten über der Schichtdicke zu machen [128], sofern die Wachstumsgeschwindigkeit des Films bekannt ist. Zur genaueren Analyse müssen jedoch Rauigkeits- und Fremdphaseneffekte berücksichtigt werden, die mit den Ergebnissen der Streulichtmessung korreliert werden können. Dieser Aspekt wird im folgenden Abschnitt näher erläutert.

Oberflächenrauigkeiten und Fremdphasen

Reale Phasengrenzen zeichnen sich durch Rauigkeiten aus, die unterschiedlich ausgeprägt sein können und die wie bei den in Abbildung 4.3 dargestellten Grenzflächen I und II stark vom Herstellungsprozeß der aufwachsenden Schicht abhängen. Dies führt im Fall von Reflexionsmessungen zu einer Verringerung der reflektierten Intensität, da ein Teil der einfallenden Lichtwellen an der Oberfläche gestreut wird. Abbildung 4.5 a) zeigt eine raue Oberfläche mit der mittleren Höhe h_m und dem mittleren Abstand l_m der die Rauigkeit bestimmenden Oberflächenstrukturen.

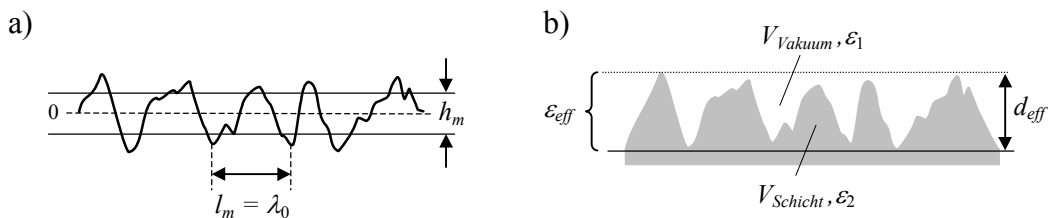


Abbildung 4.5: a) Charakteristische Größen einer rauhen Oberfläche und b) Darstellung derselben Oberflächenschicht in der Näherung eines effektiven Mediums (genaue Beschreibung im Text).

Liegt die Wellenlänge λ des einfallenden Lichtstrahls deutlich über den Abmessungen der Oberflächenrauigkeiten, d.h. ist $\lambda \gg l_m$, dann läßt sich der Streuprozess im Rahmen der Rayleigh-Streuung beschreiben. In diesem Fall kann der Oberflächenbereich als zusätzliche Schicht mit einheitlichen effektiven optischen Konstanten betrachtet werden (Abbildung 4.3 b)). Es gelten die Gleichungen der effektiven Medium Näherung (*engl. EMA: effective medium approximation*) [129]:

$$V_{Schicht} \cdot \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_{eff}} + V_{Vakuum} \cdot \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_{eff}} = 0 \quad \text{mit} \quad V_{Schicht} + V_{Vakuum} = 1 \quad (4.6)$$

wobei $V_{Schicht}$ und V_{Vakuum} die Volumenanteile aller Komponenten innerhalb der effektiven Schichtdicke d_{eff} bezeichnen. Unter der Annahme, daß die Si-CuInS₂-Grenzfläche (Grenzfläche II) glatt ist, führt die Berücksichtigung der Oberflächenrauigkeit (Grenzfläche I) im Rahmen der EMA zu einem Vierschicht-Modell der Reflexion. Es sei erwähnt, daß mit Gleichung (4.6) neben Oberflächenrauigkeiten auch Inhomogenitäten bzw. Fremdphasen in der Schicht behandelt werden können, sofern deren optische Konstanten bekannt sind und deren Ausdehnung nicht zu groß ist.

Streuung an dünnen Schichten

Die theoretischen Behandlung von Streuung an dünnen Schichten erweist sich als sehr umfangreich und mathematisch anspruchsvoll. Es sei deshalb an dieser Stelle auf die Standardliteratur [130-132] verwiesen. Im wesentlichen läßt sich die Streuung an dünnen Schichten durch Rauigkeiten an Grenzflächen beschreiben. Diese Situation ist in Abbildung 4.6 für einen Streuvorgang an einer realen Oberfläche zu sehen. Ist die Rauigkeit nicht zu groß, dann sind die gestreuten Wellenanteile innerhalb des kohärenten Streufeldes in ihrer Phasenbeziehung korreliert. Im diffusen Streufeld hingegen haben die gestreuten Wellenanteile keine feste Phasenbeziehung mehr. Für glatte Oberflächen mit $\lambda \gg l_m$ und $\lambda \gg h_m$ dominiert das kohärente Streufeld.

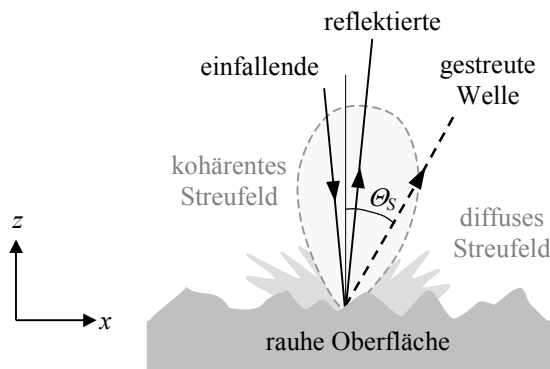


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der Streuung an einer realen Oberfläche [130]. Eingezeichnet sind kohärentes und diffuses Streufeld.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Anordnung ist der Streuwinkel Θ_S bezüglich des unter fast senkrechtem Winkel einfallenden Laserstrahls mit $\sim 35^\circ$ relativ klein. Außerdem werden keine Winkel- und Wellenlängenabhängigkeiten untersucht, so daß aus dem Streulichtsignal selbst keine Aussagen über die Größe und Form der streuenden Strukturen an der Oberfläche gemacht werden können. Andererseits können aus der zeitlichen Entwicklung des Streulichtsignals in Verbindung mit dem Reflexionssignal Rückschlüsse auf eine Veränderung der Oberfläche gezogen werden und Tendenzen in der Rauigkeitsentwicklung abgeschätzt werden. Für die Intensität I der gestreuten Welle im Detektor ergibt sich im Rahmen der Behandlung glatter Oberflächen [133]:

$$I/I_0 = 4 \cdot k^3 \cdot \cos^3(\Theta_S) \cdot W(\mathbf{K}) \quad (4.7)$$

mit I_0 : Intensität der einfallenden Welle, k : Wellenvektor der einfallenden Welle, Θ_S : Streuwinkel bezüglich der Flächennormalen und $W(\mathbf{K})$: spektrale Energiedichte mit $\mathbf{K} = k \cdot \sin(\Theta_S)$ als Oberflächenstreuvektor bei senkrechtem Einfall. Die spektrale Energiedichte $W(\mathbf{K})$ wird dabei im wesentlichen durch das Oberflächenprofil $Z(\mathbf{r})$ mit $r = (x^2 + y^2)^{0.5}$ bestimmt. Ist die Oberflächenrauigkeit isotrop, dann ist $W(\mathbf{K})$ unabhängig von der Orientierung des Oberflächenvektors \mathbf{K} und läßt sich entsprechend in einer Dimension mit $Z(x)$ darstellen als:

$$W(K) = \frac{1}{4\pi \cdot L} \cdot \left| \int_{-L}^L e^{iKx} \cdot Z(x) \cdot dx \right|^2 \quad (4.8)$$

mit L : Durchmesser des Laserspots, wobei $L \gg \lambda$. Es wird deutlich, daß bei einer festen Streugeometrie die Intensität im Detektor vor allem von $Z(x)$ abhängt und somit die zeitliche Entwicklung der Streulichtsignals direkt ein Maß dafür ist, wie sich die Rauigkeit der Oberfläche entwickelt. Es zeigt sich sogar, daß die Streuung von Laserlicht (*LLS: laser light scattering*) als in-situ Methode empfindlich genug ist, um den Effekt kritischer Schichtdicken bei der Heteroepitaxie nachzuweisen. Zu nennen sind z.B. die Halbleiterheterosysteme ZnSe/GaAs [134] oder InGaAs/GaAs [135, 136].

4.3 Methoden der in-situ Charakterisierung im UHV

Neben der Echtzeitanalyse mit optischen Sonden bietet der Standort der MBE-Kammer im „Integrierten System“ (IS) die besondere Möglichkeit, in-situ Oberflächenanalytik im UHV mittels PES-, LEED- und STM-Techniken durchzuführen. In Abbildung 4.7 ist der schematische Aufbau des Systems zu sehen. Es wird deutlich, daß die in der CuInS₂-Kammer hergestellten Präparate über diverse Schleusen- und Transfersysteme der Oberflächenanalytik zugeführt werden können, ohne das Ultrahochvakuum ($\sim 10^{-10}$ hPa) zu brechen.

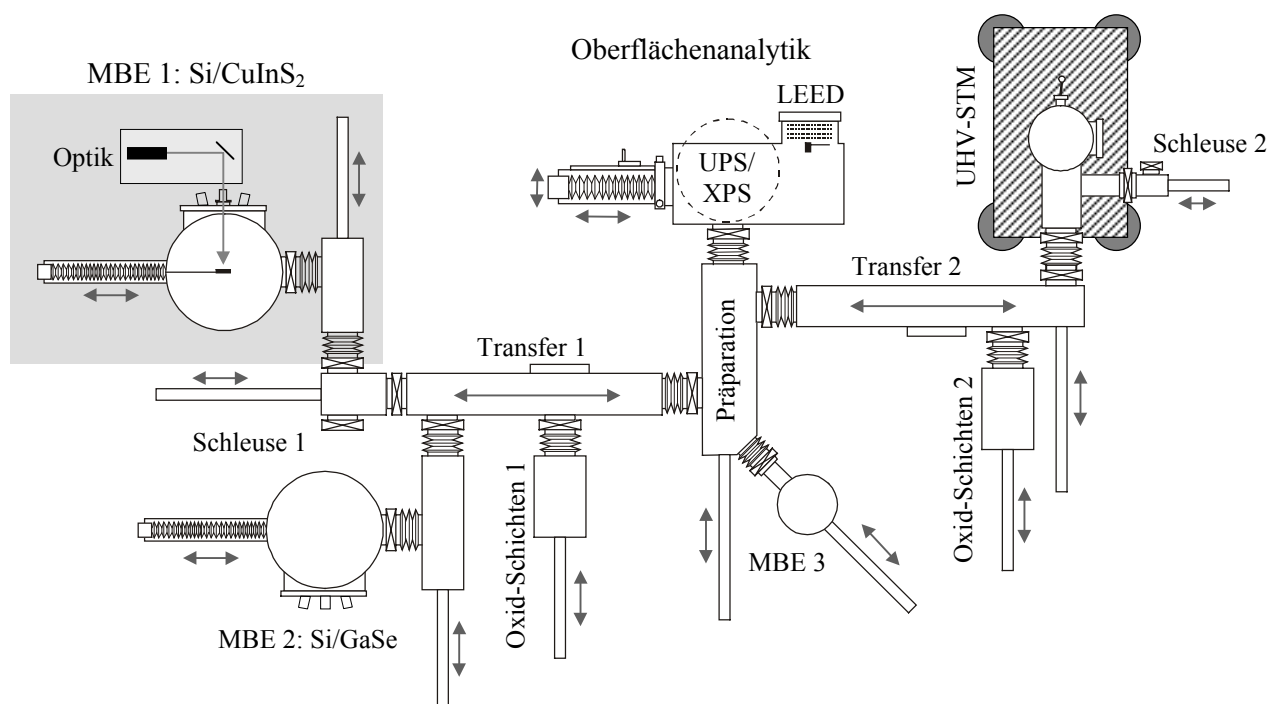


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung des „Integrierten Systems“ (IS) am Hahn-Meitner-Institut mit der Möglichkeit zur in-situ Charakterisierung im UHV.

Im folgenden wird die Oberflächenanalytik des IS näher vorgestellt. Dabei wird insbesondere die Methode der PES ausführlich behandelt. Sie spielt in den Experimenten dieser Arbeit eine wichtige Rolle und zeichnet sich vor allem dadurch aus, Grenzflächen in Abhängigkeit von ihrer Präparation sehr detailliert mit hoher Empfindlichkeit untersuchen zu können.

4.3.1 Photoelektronenspektroskopie an Festkörpern

Bei der Photoelektronenspektroskopie handelt es sich um eine weitverbreitete Methode zur Analyse elektronischer Zustände von Festkörperoberflächen. Sie beruht auf dem von W. Hallwachs 1888 entdeckten äußeren Photoeffekt, der 1905 von A. Einstein durch die Wechselwirkung von Photonen mit freien Metallelektronen erklärt werden konnte [137]. Erst die Entwicklung von Analysatoren mit entsprechend hoher Energieauflösung durch K. Siegbahn und Mitarbeiter in den fünfziger Jahren verhalf der Photoelektronenspektroskopie zu ihrer heutigen Bedeutung in der Oberflächenphysik [138]. So können aus der Analyse der emittierten Photoelektronen hinsichtlich ihrer kinetischen Energie und ihres Impulses Informationen über die elektronische Struktur, Oberflächenzusammensetzung und Oberflächenpotentiale abgeleitet werden. In Abbildung 4.8 ist die Lage der Energieniveaus an der Oberfläche der Probe und im Spektrometer (Index S) schematisch gegenübergestellt.

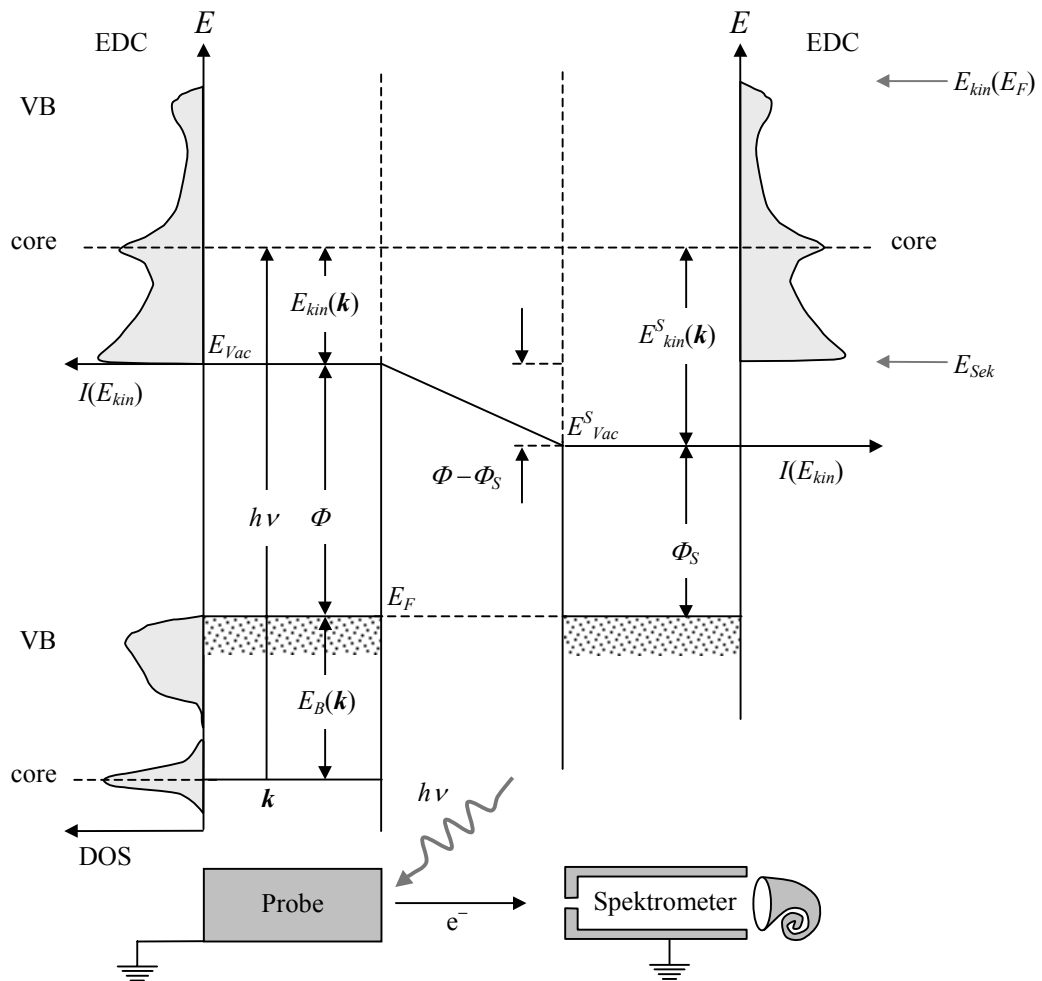


Abbildung 4.8: Energieschema zum Photoemissionsprozeß für Probe und Analy-
sator [139]. Der Vektor k kennzeichnet die Tatsache, daß bei der Photoemission
neben der Energie auch der Impuls berücksichtigt werden muß.

Betrachtet man die linke Seite von Abbildung 4.8, so wird deutlich, daß ein durch ein Photon mit der Energie $h\nu$ angeregtes Elektron nur dann die Probe verlassen kann, wenn es neben der Bindungsenergie E_B zusätzlich die Austrittsarbeit Φ aufbringt. Entsprechend ist die kinetische Energie E_{kin} des Elektrons gegeben durch:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi \quad (4.9)$$

Dabei wird angenommen, daß die Wechselwirkung zwischen Photon und Elektron in erster Betrachtung durch einen elastischen Prozeß vermittelt wird. Bringt man die Probe in elektrischen Kontakt mit dem Spektrometer, so gleichen sich die Fermi-niveaus an und die Austrittsarbeit verringert sich um den Betrag $(\Phi - \Phi_S)$. Gleichung (4.9) muß entsprechend modifiziert werden:

$$E_{kin}^S = h\nu - E_B - (\Phi - (\Phi - \Phi_S)) = h\nu - E_B - \Phi_S \quad (4.10)$$

Die Austrittsarbeit des Spektrometers Φ_S läßt sich aus der Lage des Fermi-niveaus metallischer Proben (z.B. Cu, Ag oder Au) bestimmen. Sie wird in der Regel durch ein äußeres Potential kompensiert, so daß die einfache Beziehung $E_{kin}^S = h\nu - E_B$ angenommen werden kann. Des weiteren wird die Energieskala des Analysators mit Hilfe von in ihrer Bindungsenergie bekannten Niveaus (z.B. Cu 2p, Ag 3d oder Au 4f) kalibriert [140]. Es zeigt sich, daß die von der kinetischen Energie abhängige Intensitätsverteilung der detektierten Photoelektronen (*engl. EDC: energy distribution curve*) nicht direkt der Zustandsdichte des Festkörpers (*engl. DOS: density of states*) entspricht. Die Ursache hierfür ist in der Überlagerung durch inelastische Sekundärprozesse zu suchen.

In Abhängigkeit von der Anregungsenergie der Lichtquelle unterscheidet man zwischen PES im ultravioletten Bereich von 5 bis 100 eV (*engl. UPS: ultraviolet photoelectron spectroscopy*), PES mit weicher Röntgenstrahlung von 0.1 bis 1 keV (*engl. SXPS: soft x-ray photoelectron spectroscopy*) und PES im Röntgenbereich größer 1 keV (*engl. XPS: x-ray photoelectron spectroscopy*) [141]. Für UPS-Messungen bedeutet dies, daß vor allem Elektronen aus delokalisierten Zuständen (quasigebundene Elektronen [142]) mit Bindungsenergien nahe der Valenzbandkante (VB) angeregt werden. Bei XPS-Messungen hingegen können durch die höhere Anregungsenergie auch Elektronen aus lokalisierten Zuständen tiefliegender Rumpfniveaus (*engl. core-levels*) nachgewiesen werden. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Bindungsenergien dieser Elektronen gegenüber ihrer chemischen Umgebung wird XPS in erster Linie für die chemische Analyse eingesetzt [143].

Theoretische Behandlung der Photoemission

Die Theorie der Photoemission erweist sich als sehr umfangreich und wird deshalb nur kurz vorgestellt. Eine ausführlichere Behandlung ist in der Standardliteratur [143-145] zu finden. Ausgehend vom Dreistufenmodell [146] kann der Emissionsprozeß in drei aufeinanderfolgende, voneinander unabhängige Schritte unterteilt werden. Diese sind: 1.) Anregung des gebundenen Elektrons durch Absorption eines Photons, 2.) Transport des angeregten Elektrons zur Oberfläche des Festkörpers und 3.) Austritt des Elektrons durch die Oberfläche in den Außenraum des Festkörpers. Im folgenden werden die einzelnen Schritte der Reihenfolge nach abgehandelt.

1.) Optische Anregung des gebundenen Elektrons (UPS)

Die Behandlung der optischen Anregung eines Elektrons in der Einelektronennäherung geht von der Annahme aus, daß die Elektronen des Festkörpers nur schwach miteinander wechselwirken. Sie ist deshalb besonders zur Beschreibung von Anregungsprozessen delokalisierte Elektronenzustände im oberen Valenzband geeignet, die mittels UPS untersucht werden.

Quantenmechanisch kann der Wechselwirkungsprozeß zwischen Elektron und elektromagnetischer Welle mit Hilfe der zeitabhängigen Störungsrechnung 1. Ordnung behandelt werden. Dabei wird die Übergangswahrscheinlichkeit w_{fi} vom Grundzustand $|\psi_i\rangle$ in den angeregten Zustand $|\psi_f\rangle$ durch Fermi's Goldene Regel bestimmt:

$$w_{fi} = \frac{4\pi^2}{h} \cdot \left| \langle \psi_f | \mathbf{H}^S | \psi_i \rangle \right|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (4.11)$$

Im wesentlichen setzt sich w_{fi} aus dem Betragsquadrat des Matrixelements $M_{fi} = \langle \psi_f | \mathbf{H}^S | \psi_i \rangle$ und der δ -Funktion zusammen. Diese sorgt für die Energieerhaltung $E_i + h\nu = E_f$ beim Photoemissionsprozeß. Unter Annahme einer kleinen Störung kann der Störoperator mit Hilfe des Impulsoperators \mathbf{p} und des Vektorpotentials $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ durch $\mathbf{H}^S = \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r})$ ausgedrückt werden. Damit läßt sich das Matrixelement M_{fi} unter Verwendung von Coulomb-Eichung $\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) = 0$ und Vertauschungsrelation $[\mathbf{p}, \mathbf{H}_0] = 0$ vereinfachen. Es folgt:

$$M_{fi} = -\frac{i}{2\pi\nu} \cdot \langle \psi_f | \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \nabla V(\mathbf{r}) | \psi_i \rangle \quad (4.12)$$

Die Verknüpfung der Wechselwirkung zwischen Photon und Festkörper ist somit über das Potential $V(\mathbf{r})$ hergestellt. Dieses läßt sich in einen Oberflächenanteil $V^S(\mathbf{r})$ und einen Volumenanteil $V^B(\mathbf{r})$ zerlegen, so daß das Matrixelement entsprechend $M_{fi} = M_{fi}^S + M_{fi}^B$ geschrieben werden kann.

Aufgrund der Periodizität des realen Gitters kann der Volumenbeitrag M_{fi}^B nach reziproken Gittervektoren \mathbf{G} in eine Fourierreihe entwickelt werden. Mit Hilfe der Dipolnäherung $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = A_0 \cdot \mathbf{e}$ folgt daraus:

$$M_{fi}^B = -\frac{iA_0}{2\pi\nu} \cdot \sum_{\mathbf{G}} iV_{\mathbf{G}} \cdot \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \cdot \langle \psi_f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{G} | \psi_i \rangle \quad (4.13)$$

mit $V_{\mathbf{G}}$: Volumen der Einheitszelle im \mathbf{k} -Raum, \mathbf{e} : Einheitsvektor der elektrischen Feldstärke und A_0 : konstante Amplitude des Vektorpotentials. Es wird deutlich, daß bei der Absorption des Photons ein Impuls von der Größe des reziproken Gittervektors \mathbf{G} übertragen wird, d.h. bei Vernachlässigung des Photonenimpulses (dieser ist sehr klein gegenüber dem Impuls des Elektrons) gilt Quasi-Impulserhaltung $\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_f + \mathbf{G}$.

Der Oberflächenbeitrag M_{fi}^S des Matrixelements wird dagegen durch den stufenartigen Verlauf des Potentials an der Oberfläche bestimmt und maßgeblich durch Rekstruktion bzw. Relaxation innerhalb einiger Atomlagen, durch das Vorhandensein freier Valenzen (*engl. dangling bonds*) oder durch Adsorbate an der Oberfläche beeinflusst. Nach [147] zerfällt das Matrixelement M_{fi}^S in zwei Anteile und hat folgende Form:

$$M_{fi}^S = -\frac{iA_0}{2\pi\nu} \cdot \langle \psi_f | \mathbf{e} \cdot \nabla V^S(\mathbf{r}) | \psi_i \rangle - \frac{i\hbar}{2\pi} \cdot \langle \psi_f | \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial z} | \psi_i \rangle \quad (4.14)$$

Hierbei beschreibt der erste Term den Einfluß des Oberflächenpotentials auf den eigentlichen Prozeß der Photoemission, wogegen der zweite Term der Tatsache Rechnung trägt, daß sich der Impuls des einfallenden Photons beim Eintritt in den Festkörper entlang der Oberflächennormalen ändert. Es muß angemerkt werden, daß Interferenzeffekte zwischen kohärent emittierten Elektronen aus Volumen- und Oberflächenzuständen nicht berücksichtigt werden. Diese spielen bei der Photoemission an Festkörpern jedoch nur eine untergeordnete Rolle [147].

Aus der Summation der Übergangswahrscheinlichkeiten w_{fi} über alle Anfangs- und Endzustände erhält man nach Integration über den \mathbf{k} -Raum (Normierung der δ -Funktion) den Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung eines Photoelektrons mit der Energie E_f :

$$\sigma(E_f) \sim \sum_{i,f} \int_{\mathbf{k}} |M_{fi}|^2 \cdot \delta(E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k}) - h\nu) d\mathbf{k} \quad (4.15)$$

Dieser Ausdruck gibt die spektrale Verteilung der bei der Photonenenergie $h\nu$ angeregten Elektronen sowohl für diskrete als auch kontinuierliche Endzustände $|\psi_f(E_f, \mathbf{k}_f)\rangle$ wieder.

2.) Transport des angeregten Elektrons zur Oberfläche

Ein Teil der angeregten Elektronen ist auf dem Weg zur Oberfläche unterschiedlichen Verlustprozessen ausgesetzt. Zu nennen sind Phononen- oder Plasmonenanregung sowie inelastische Streuprozesse unter Beteiligung weiterer Elektronen. Letztgenannter Prozeß tritt mit der höchsten Wahrscheinlichkeit auf und stellt somit den wesentlichen Verlustmechanismus dar. Dieser ist auch verantwortlich für die geringe Austrittstiefe angeregter Elektronen im Festkörper. In Abbildung 4.9 ist die mittlere freie Weglänge λ des Elektrons in Abhängigkeit von seiner kinetischen Energie E_{kin} zu sehen. Die Kurve wurde mit Hilfe der Gleichung

$$\lambda(E_{kin}) = \frac{A}{(E_{kin}[\text{eV}])^2} + B \cdot \sqrt{a \cdot E_{kin}[\text{eV}]} \quad [\text{Monolagen}] \quad (4.16)$$

an experimentell ermittelte Daten zahlreicher Festkörper angepaßt [148]. Dabei sind A bzw. B freie Parameter und a entspricht der Dicke einer Monolage in [nm] des untersuchten Materials. Es zeigt sich, daß das Ergebnis der Anpassung auf zahlreiche Materialien angewendet werden kann. Für anorganische Verbindungen z.B. ergeben sich die Werte $A = 2170 (\text{eV})^2$ und $B = 0.72 (\text{nm} \cdot \text{eV})^{-0.5}$.

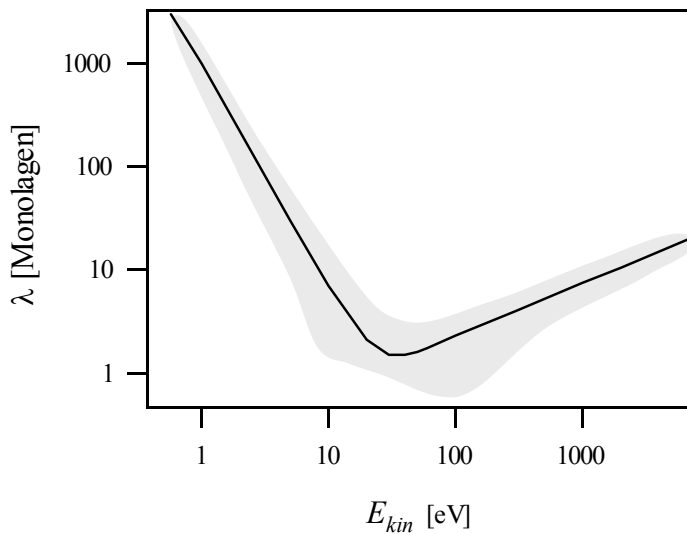


Abbildung 4.9: Mittlere freie Weglänge λ von Elektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie E_{kin} . Grau hinterlegt ist der Bereich, in dem die experimentell bestimmten Werte zahlreicher Festkörper liegen [148].

Man erkennt, daß für kinetische Energien im Bereich von $E_{kin} = 10\text{-}100 \text{ eV}$ die mittlere freie Weglänge mit 1-2 Monolagen am geringsten ist. Für UPS/XPS- und auch LEED-Meßmethoden bedeutet dies, daß die Oberflächenempfindlichkeit in diesem Bereich sehr groß ist. Es lassen sich Adsorbate im Submonolagenbereich nachweisen.

Ein Teil der Elektronen, die trotz inelastischer Streuprozesse noch den Festkörper verlassen können, trägt zu einem zusätzlichen, kontinuierlichen Untergrund im Spektrum bei. Dieser wird Sekundärelektronenuntergrund genannt und bricht an der Sekundärelektronenkante E_{sek} scharf ab.

3.) Austritt aus der Oberfläche

Bisher wurde angenommen, daß das Elektron bei der Photoabsorption vom Anfangszustand E_i in einen freien Endzustand E_f des Festkörpers oberhalb des Vakuumniveaus E_{Vac} angeregt wird. In erster Näherung kann das Elektron unter der Annahme quasikontinuierlicher Zustände als freies Elektron ($E_{Vac} > E_F$) mit der Dispersionsrelation $E_{int}(\mathbf{k}_f) = (\hbar \mathbf{k}_f)^2 / 2m_e$ betrachtet werden. Beim Austritt aus der Oberfläche muß es jedoch den Potentialsprung V_0 überwinden und verliert einen Teil seiner Energie. In Abbildung 4.10 a) ist dieser Sachverhalt schematisch dargestellt.

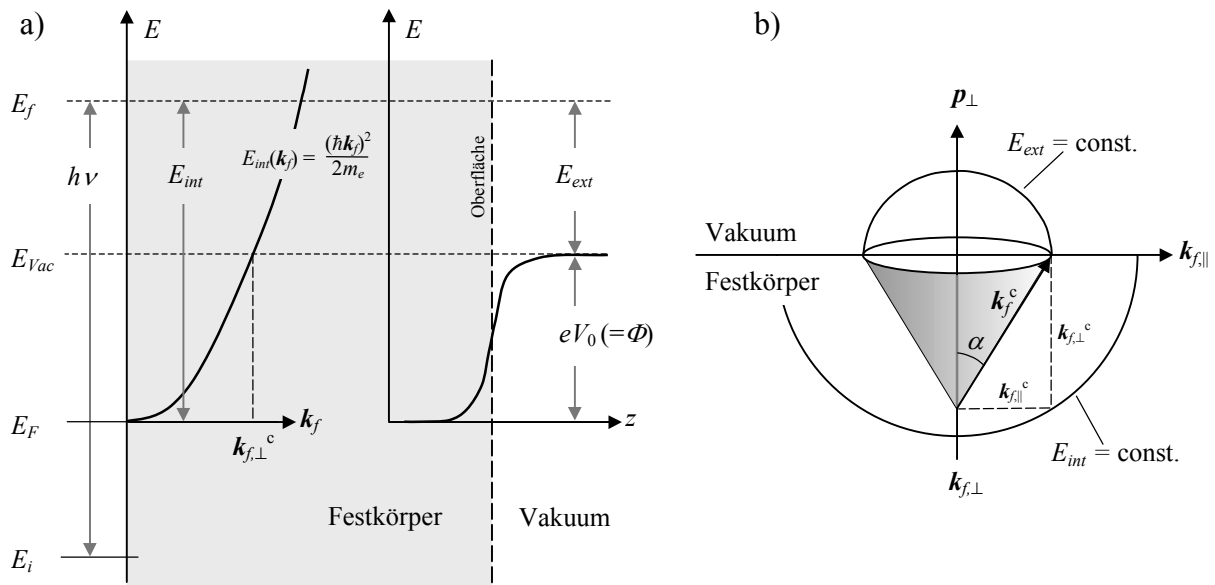


Abbildung 4.10: a) Energetische Situation für eine Elektron senkrecht zur Oberfläche und b) Impulsbetrachtung für ein Elektron, welches die Oberfläche des Festkörpers verläßt.

Neben der Änderung der Energie $E_{int} = h\nu - E_i$ kommt es bei diesem Prozeß auch zu einer Änderung des Elektronenimpulses \mathbf{k}_f . Dabei bleibt nach E. O. Kane [149] die zur Oberfläche parallele Impulskomponente $\mathbf{k}_{f,\parallel}$ erhalten und der senkrechte Anteil $\mathbf{k}_{f,\perp}$ wird kleiner, d.h. das Elektron wird zur Oberfläche hin gebrochen. Ist nun der Impuls $\mathbf{k}_{f,\perp}$ kleiner als der kritische Impuls $\mathbf{k}_{f,\perp}^c$, so wird das Elektron an der Oberfläche des Festkörpers reflektiert (Totalreflexion). Dies läßt sich anschaulich anhand von Abbildung 4.10 b) erklären. Alle Elektronen, deren \mathbf{k}_f -Vektoren innerhalb des Kegels mit der Höhe $\mathbf{k}_{f,\perp}^c$ liegen können den Festkörper verlassen (*engl. escape-cone*), alle anderen werden reflektiert. Der Winkel α ist dabei gegeben durch [147]:

$$\sin \alpha = \frac{|\mathbf{k}_{\parallel}^c|}{|\mathbf{k}^c|} = \sqrt{\frac{E_{int} - eV_0}{E_{int}}} \quad (4.17)$$

Faßt man das 3-Stufen-Modells der Photoemission zusammen, so folgt: Jeder einzelne Beitrag beeinflußt die außerhalb des Festkörpers gemessene Energieverteilung der Photoelektronen. Für den Photostrom I in Richtung \mathbf{R} des Detektors gilt deshalb in einfachster Näherung [147]:

$$I(\mathbf{R}, h\nu, E_{kin}) \sim \sigma(E_{kin}) \cdot W(\lambda(E_{kin})) \cdot T(\mathbf{R}, E_{kin}) \quad (4.18)$$

d.h. $I(\mathbf{R}, h\nu, E_{kin})$ läßt sich über das Produkt bestehend aus dem Wirkungsquerschnitt für die Photoemission, der Wahrscheinlichkeit W für das Erreichen der Oberfläche und der Transmissionswahrscheinlichkeit T für den Übergang in einen Vakuumzustand mit der Energie E_{kin} und dem Impuls $\mathbf{k} \parallel \mathbf{R}$ darstellen. Es muß jedoch angemerkt werden, daß Gleichung (4.18) nur für direkt angeregte Elektronen gilt. Die gleichzeitige Berücksichtigung zusätzlicher, inelastischer Sekundärprozesse in der theoretischen Behandlung erweist sich aufgrund der Vielfalt an möglichen Effekten als schwierig. Ansätze im Rahmen des 3-Stufen-Modells finden sich in Arbeiten von C.N. Berglund, W.E. Spicer und E.O. Kane [146, 149].

4.) Anregungsprozeß von lokalisierten Elektronenzuständen (XPS)

Im Gegensatz zur Valenzbandspektroskopie (UPS) ist bei der Rumpfniveauspektroskopie (XPS) die Voraussetzung der Eielektronennäherung nicht mehr erfüllt. Hier ist die Kopplung der Elektronen des Atoms so stark, daß die Wellenfunktion $\psi(N)$ des gesamten Atoms mit N Elektronen betrachtet werden muß. Dessen Anfangszustand kann im Rahmen der nicht-relativistischen Hartree-Fock-Methode durch $\psi_i(N) \sim \phi_i(m) \cdot \psi_i(N-1, m)$ mit $\phi_i(m)$ als Wellenfunktion des Elektrons im Zustand m und $\psi_i(N-1, m)$ der Wellenfunktion des restlichen Systems ausgedrückt werden. Der Endzustand des Systems läßt sich dann durch $\psi_f(N) = \phi_f(E_{kin}) \cdot \psi_f(N-1, m)$ beschreiben, wobei $\phi_f(E_{kin})$ der Einteilchen-Wellenfunktion des emittierten Elektrons mit der kinetischen Energie E_{kin} entspricht und $\psi_f(N-1, m)$ die Wellenfunktion des Atoms mit einem Loch im Zustand m repräsentiert. Damit folgt für das Übergangsmatrixelement $M_{fi} = \langle \psi_f | \mathbf{H}^S | \psi_i \rangle$ [141]:

$$M_{fi} = \langle \psi_f | \mathbf{H}^S | \psi_i \rangle = \underbrace{\langle \phi_f(E_{kin}) | \mathbf{H}^S | \phi_i(m) \rangle}_{\text{Ein-Elektronen-Matrixelement}} \cdot \underbrace{\langle \psi_f(N-1, m) | \mathbf{H}^S | \psi_i(N-1, m) \rangle}_{(N-1)\text{-Elektronen-Überlappintegral}} \quad (4.19)$$

Für den Fall, daß sich der Zustand des Atoms nach Anregung des Elektrons nicht ändert (Koopman's Theorem), wird das Überlappintegral eins und M_{fi} geht in das Matrixelement der Eielektronennäherung über. Die gemessene Energie E_B des Elektrons muß dann mit der aus der Hartree-Fock-Rechnung ermittelten Energie E_i des Zustandes $|\phi_i(m)\rangle$ übereinstimmen. In der Regel

ist dies nicht der Fall; es treten zusätzliche Effekte auf, die zu Korrekturen in der theoretischen Beschreibung führen:

$$E_B = E_i + \Delta E_{chem} + \Delta E_{Mad} + \Delta E_r \quad (4.20)$$

Neben Relaxationseffekten ΔE_r , die die Dynamik des Atoms während des Anregungsprozesses berücksichtigen und dem Madelungterm ΔE_{Mad} , der nur in Ionenkristallen auftritt ist vor allem die chemische Verschiebung ΔE_{chem} für die Oberflächenanalytik von Bedeutung. Der Einfluß der nächsten Nachbarn auf die effektive Ladung des Atoms führt zu einer Verschiebung der Bindungsenergie, die charakteristisch für den Bindungszustand des betrachteten Atoms ist. So ist zu erwarten, daß in einer Verbindung $A^{+\delta}B^{-\delta}$ die Bindungsenergie der A -Komponente zu höheren Werten und die Bindungsenergie der B -Komponente zu niederen Werten verschoben wird. Als Referenz dienen die Bindungsenergien der reinen Elemente. Für viele Materialien liegen die Werte der Bindungsenergien in tabellierter Form vor (z.B. [140, 143]).

Experimentelle Anordnung der PES

Die Untersuchungen zur Photoelektronenspektroskopie wurden an einem Spektrometersystem der Firma Leybold, Modell LHS EA 11 MCD durchgeführt. Die wichtigsten Bestandteile dieser im IS an zentraler Stelle platzierten Oberflächenanalyseeinheit (Abbildung 4.7) sind die Anregungsquelle und der Analysator (Abbildung 4.11). Diese werden im folgenden näher beschrieben.

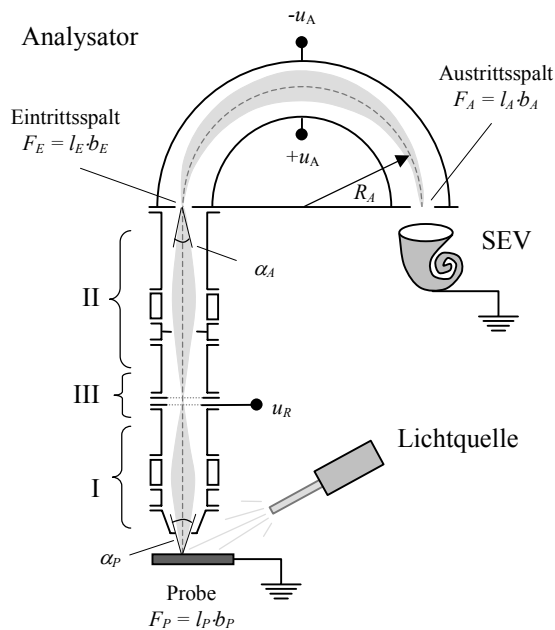


Abbildung 4.11: Schematischer Aufbau des Halbkugelanalysators der LHS EA 11 MCD mit Lichtquelle und Probe. Der mögliche Weg der Elektronen ist grau unterlegt.

Anregungsquellen

Als Anregungsquellen kommen für UPS-Messungen eine Niederdruck-Helium-Gasentladungslampe und für XPS-Messungen eine Röntgenröhre mit Magnesium-Anode und BremsstrahlungsfILTER aus Aluminium zum Einsatz. Die beiden Lichtquellen unterscheiden sich vor allem in der Photonenenergie $h\nu$ ihrer Anregungslinien und deren natürliche Linienbreite. Es bleibt anzumerken, daß mit der Helium-Lampe in Abhängigkeit vom Druck zwei unterschiedliche UV-Linien (HeI und HeII) erzeugt werden können. In Tabelle 4.1 sind die Werte der verwendeten Lichtquellen gegenübergestellt.

Linie	Photonenenergie $E = h\nu$ [eV]	Linienbreite ΔE [meV]	Photonenfluß [s ⁻¹]	Pass-Energie E_A [eV]
MgK _α	1253.6	680	$1 \cdot 10^{12}$	25.2/50.4
HeI	21.22	3	$1 \cdot 10^{12}$	6.3
HeII	40.82	17	$2 \cdot 10^{11}$	12.6

Tabelle 4.1: Photonenenergie $E = h\nu$, natürliche Linienbreite ΔE und typischer Photonenfluß der Anregungslinien für UPS und XPS [150] und die an der LHS EA 11 MCD verwendeten Pass-Energien E_A .

Im Vergleich zur Röntgenquelle haben die UV-Linien der Helium-Lampe eine deutlich geringere natürliche Linienbreite. Des weiteren ist der Photonenfluß der HeII-Linie gegenüber der HeI-Linie um eine Größenordnung kleiner, was längere Meßzeiten bei gleichem Signal/Rausch-Verhältnis zur Folge hat. Da die HeII-Linie nur zusammen mit der HeI-Linie angeregt werden kann, beschränkt sich der zu untersuchende Bindungsenergiebereich bei HeII-Messungen auf $E_B < 19.6$ eV.

Analysator

Der Analysator der LHS EA 11 MCD ist als konzentrischer Halbkugelanalysator (*engl. CHA: concentric hemispherical analyser*) mit Elektronenoptik und energiedispersivem Analysator ausgeführt. Dabei werden die von der Probenoberfläche ($F_P = 1 \times 7 \text{ mm}^2$) austretenden Elektronen innerhalb des Akzeptanzwinkels α_P ($\sim 30^\circ$) über zwei elektrostatische Linsen und eine Apertur (Bereiche I und III in Abbildung 4.11) auf den Eintrittsspalt ($F_E = 1 \times 7 \text{ mm}^2$) des Analysators abgebildet. Dieser besteht im wesentlichen aus zwei konzentrisch angeordneten Halbkugelschalen, die auf unterschiedlichem Potential $\pm u_A$ liegen, so daß nur Elektronen mit einer bestimmten kinetischen Energie, der Pass-Energie E_A , das Feld des Analysators ungestört durchlaufen und den Austrittsspalt F_A zum SEV erreichen. Über ein variables Retardierungsfeld (Bereich II), welches

durch das Potential u_R erzeugt wird, können die zu analysierenden Elektronen vor dem Eintrittspalt des Analysators in ihrer kinetischen Energie beeinflusst werden. Damit läßt sich die Energieverteilungskurve des Photoelektronenspektrums über das schmale Energiefenster des Analysators hinwegschieben und die Zählrate der Elektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie E_{kin} als Funktion von u_R aufzeichnen. Die Energieauflösung ΔE_A des Analysators hängt dabei vom Eintrittswinkel α_A , dem mittleren Radius R_A , der Breite b_E des Eintrittsspalt, der Breite b_A des Austrittsspalt und der Pass-Energie E_A ab. Es gilt [150]:

$$\Delta E_A = \left(\frac{b_E + b_A}{2R_A} + \alpha_A^2 \right) \cdot E_A \quad (4.21)$$

d.h. die Energieauflösung ΔE_A ist bei fester Analysatorgeometrie proportional zur Pass-Energie E_A . In der Regel werden α_A , R_A , b_E und b_A so gewählt, daß das Verhältnis $\Delta E_A/E_A$ kleiner 1/100 ist. Damit kann die Energieauflösung ΔE_A des Analysators durch geeignete Wahl der Pass-Energie E_A an die natürliche Linienbreite der verwendeten Lichtquelle angepaßt werden (Tabelle 4.1). Des weiteren führt eine fest eingestellte Pass-Energie E_A während der Aufnahme des Spektrums zu einer festen Energieauflösung ΔE_A über dem gesamten Bindungsenergiebereich. Dazu muß jedoch die Abhängigkeit des Eintrittswinkels α_A von der kinetischen Energie E_{kin} durch die Elektronenoptik kompensiert werden. Dies hat zur Folge, daß sich die Transmission proportional $1/E_{kin}$ ändert, d.h. die Anzahl der am Eintrittspalt gezählten Photoelektronen verhält sich umgekehrt proportional zu deren kinetischer Energie.

Valenzbandspektroskopie mittels UPS

Die Valenzbandspektroskopie mittels Anregung im ultravioletten Bereich (HeI/HeII) zeichnet sich vor allem durch eine hohe Oberflächenempfindlichkeit und eine hohe Energieauflösung aus. Da die Anregungsenergien klein sind, findet der Übergang im Festkörper unterhalb des Kontinuumbereiches statt, d.h. es läßt sich nicht zu jedem Anfangszustand ein Endzustand finden, für den Energie- und Quasi-Impulserhaltung gleichzeitig gilt. Die Spektren enthalten also mehr als die volle Information über die Anfangszustandsdichte. Des weiteren hängen die Valenzbandspektren stark von der Oberflächenorientierung ab und repräsentieren den entsprechenden Schnitt der Bandstruktur in der ersten Brillouin-Zone. Dies kann bei winkelintergrierender UPS im Falle von starker Dispersion zu einer Verbreiterung der Linie des betrachteten Bandes führen.

Die Methode der UPS ist aufgrund der Detektion von valenzbandkantennahen Zuständen besonders zur Untersuchung von Halbleiteroberflächen geeignet. Sie bietet vor allem die Möglichkeit, aus den Photoemissionsspektren die Austrittsarbeit Φ und die Elektronenaffinität χ zu bestimmen und somit

Aussagen über den energetische Zustand der Oberfläche zu machen. In Abbildung 4.12 ist dies für einen beliebigen Halbleiter zu sehen.

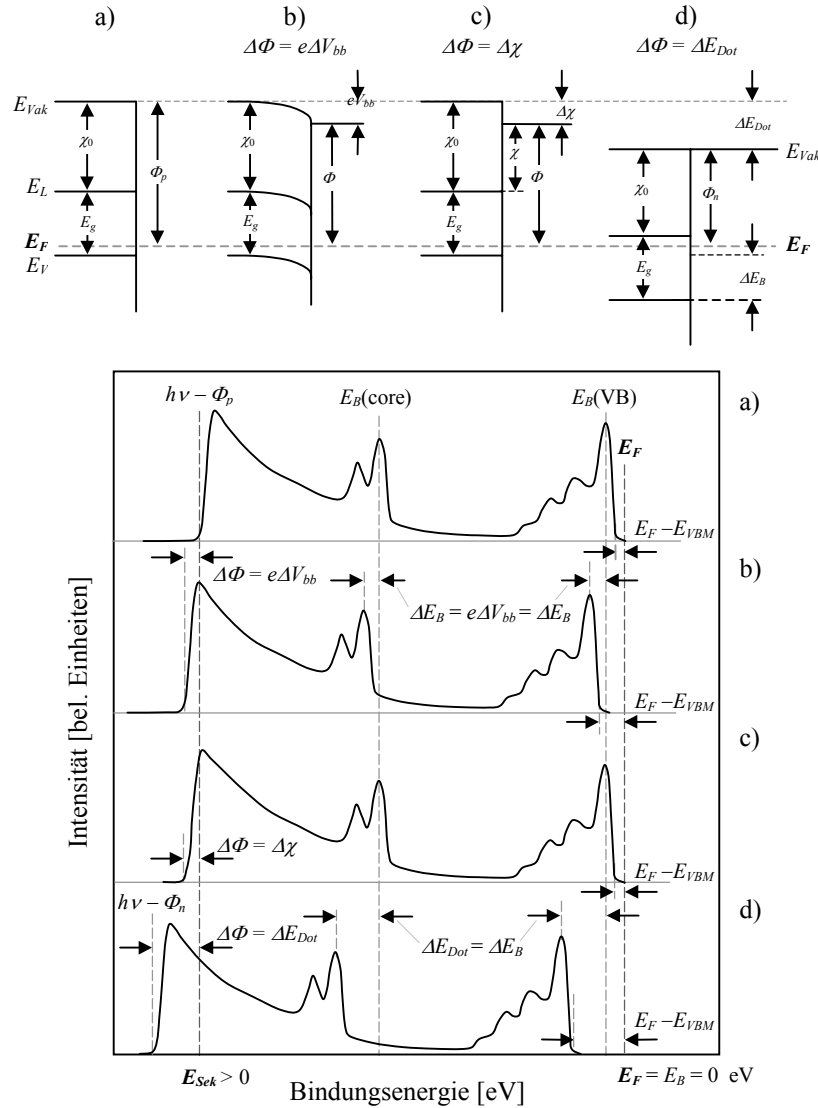


Abbildung 4.12: Valenzbandspektroskopie (UPS) an Halbleiteroberflächen. Es wird der Zusammenhang zwischen verschiedenen Photoemissionsspektren und der energetischen Situationen an der Oberfläche eines beliebigen Halbleiters aufgezeigt [139] (nähere Erläuterungen im Text).

In Abbildung 4.12 a) ist das Spektrum eines p-dotierten Halbleiters in Flachbandsituation zu sehen. Aufgrund der Dotierung (es werden nur geringe Dotierkonzentrationen angenommen) liegt das Fermi-niveau E_F nahe an der Valenzbandoberkante. Im Vergleich dazu ist das Spektrum des n-dotierten Halbleiters in Abbildung 4.12 d) um $\Delta\Phi = \Delta E_B$ zu höheren Bindungsenergien hin verschoben. Entsprechend ändert sich die Austrittsarbeit $\Phi_n = \Phi_p - \Delta\Phi = \Phi_p - \Delta E_{Dot}$ mit $E_F = 0$ als Bezugsniveau. Es wird deutlich, daß aus den experimentell bestimmten Größen E_{VBM} und E_{Sek} die

für den Halbleiter charakteristischen Größen Φ und χ ermittelt werden können, sofern die fundamentale Bandlücke E_g bekannt ist. Es gelten die folgenden Beziehungen:

$$\Phi = h\nu - E_{Sek} \quad (4.22)$$

$$\chi = \Phi + E_{VBM} - E_g \quad (4.23)$$

Abbildung 4.12 b) hingegen zeigt das Spektrum des p-dotierten Halbleiters mit einer zusätzlichen Bandverbiegung $\Delta\Phi = e\Delta V_{bb}$. Bei gleichbleibender Elektronenaffinität χ ändert sich die Austrittsarbeit Φ . Das Photoemissionsspektrum wird bei einer Bandverbiegung nach unten ($e\Delta V_{bb} > 0$) zu höheren Bindungsenergien hin verschoben. Als Ursache für diesen Effekt kommen Oberflächenzustände in Betracht, die zu einem Fermi-Level-Pinning an der Halbleitergrenzfläche führen [5]. Die einzige Möglichkeit, die Größe der Bandverbiegung zu bestimmen, ergibt sich durch zusätzliche Beleuchtung mit einer externen Lichtquelle ($E_g < h\nu < \Phi$) während des Meßvorganges. Dadurch werden freie Ladungsträger (Elektron-Loch-Paare) erzeugt, die in einem quasistationären Gleichgewichtsprozeß die Rückverbiegung der Bänder hin zu einer Flachbandsituation bewirken. Aus dem Vergleich der mit bzw. ohne zusätzlicher Beleuchtung aufgenommenen Spektren läßt sich $\Delta\Phi = e\Delta V_{bb}$ bestimmen.

Wie Abbildung 4.12 c) zu entnehmen ist, gelingt dies jedoch nicht bei Halbleitern mit einem Sprung im Vakuumniveau, der durch einen Oberflächen- bzw. Grenzflächendipol $\Delta\delta$ verursacht wird. In diesem Fall ändert sich neben der Austrittsarbeit Φ auch die Elektronenaffinität χ , was sich in einer unterschiedlich starken Verschiebung von Valenzbandmaximum E_{VBM} und Sekundärelektronenkante E_{Sek} im Spektrum niederschlägt. Als Ursache für Oberflächendipole können z. B. Adsorbate oder polare Oberflächen angenommen werden, die eine Änderung des Potentialverlaufs an der Oberfläche durch Verschiebung ortsfester Ladungen nach sich ziehen. Wichtig ist, daß bei der Bestimmung eines Oberflächendipols $\Delta\delta$ eine zusätzliche Bandverbiegung $e\Delta V_{bb}$ berücksichtigt wird; es gilt dann $\Delta\delta = \Delta\Phi - e\Delta V_{bb}$.

Es wird deutlich, daß mittels UPS die energetische Situation an Halbleiteroberflächen sehr detailliert untersucht werden kann. In diesem Zusammenhang ist vor allem die Bestimmung der Bandanpassung von Heteroübergängen zu nennen, die für die Funktionsweise von elektronischen Bauteilen, wie z.B. Solarzellen entscheidend ist.

Rumpfniveauspektroskopie mittels XPS

Die PES mittels Anregung im Röntgenbereich (MgK_α) dient hauptsächlich der chemischen Analyse der Oberfläche. Es können damit die Bindungszustände der betrachteten Elemente einer Verbindung aus der chemischen Verschiebung bestimmt werden. Im Vergleich zur UPS ist die Energieauflösung deutlich geringer, meistens jedoch lassen sich Linien finden, die getrennt aufgelöst werden können oder deren Feinstruktur bekannt ist, so daß die Anpassung physikalisch sinnvoller Linienformen möglich ist. Aufgrund des größeren Bereiches der kinetischen Energie, bedingt durch die höhere Anregungsenergie, variiert die Austrittstiefe der Photoelektronen gegenüber der UPS stärker, dies muß bei der Auswertung berücksichtigt werden. Im allgemeinen ist die Oberflächenempfindlichkeit etwas geringer als bei der Anregung im ultravioletten Bereich. Des weiteren führt die höhere Photonenenergie zu angeregten Elektronen, deren Endzustände im Kontinuum liegen; damit werden alle Anfangszustände angeregt bzw. erfaßt. XP-Valenzbandspektren geben daher die vollständige Zustandsdichte wieder. In Abbildung 4.13 ist das XP-Übersichtsspektrum einer 500 nm dicken epitaktischen CuInS_2 -Schicht auf $\text{Si}(111)$ zu sehen.

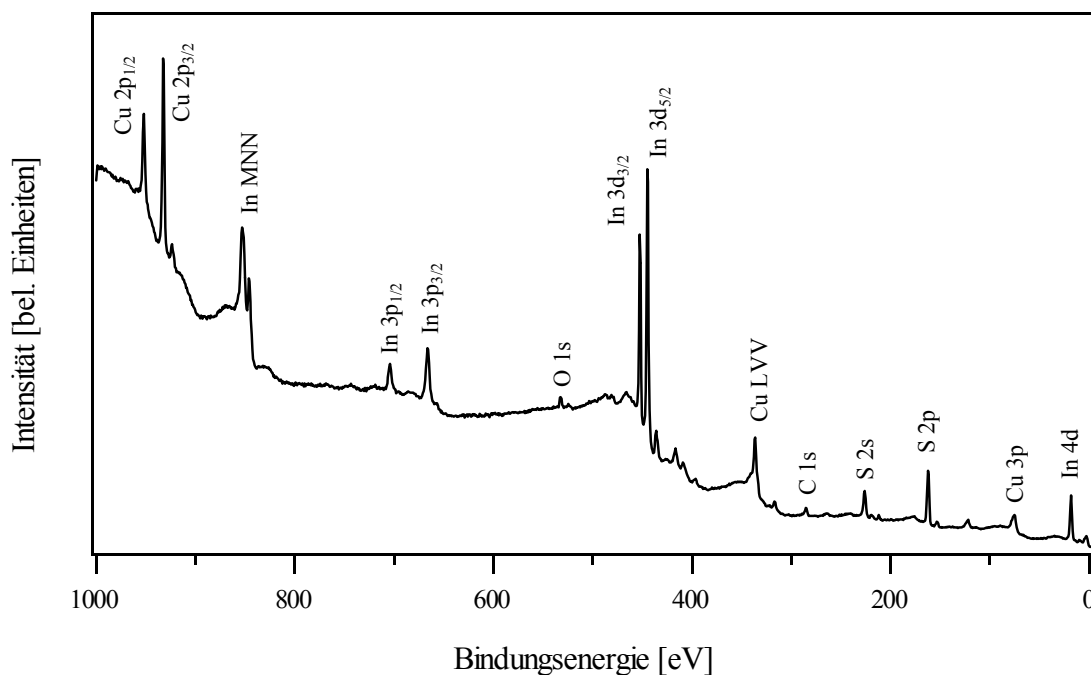


Abbildung 4.13: XP-Übersichtsspektrum einer 500 nm dicken CuInS_2 -Schicht.

Es ist deutlich der mit zunehmender Bindungsenergie ansteigende Sekundärelektronenuntergrund mit den charakteristischen Übergängen der Cu-, In- und S-Elemente und den C-, O-Verunreinigungen zu erkennen. Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung wird die Entartung von Zuständen mit einem Bahndrehimpuls $l \geq 1$ zum Teil aufgehoben, d.h. p-, d- oder f-Linien ($l = 1, 2$ oder 3) zeigen

eine charakteristische Dublettaufspaltung mit einem Intensitätsverhältnis, welches proportional zum Verhältnis der Besetzungsmöglichkeiten $(2j + 1)$ beider Spinorientierungen im Gesamtdrehimpuls $j = |l \pm 1/2|$ ist. Es gilt [151]:

$$\frac{I(j = 1/2)}{I(j = 3/2)} = \frac{2(l - 1/2) + 1}{2(l + 1/2) + 1} = \frac{l}{l + 1} \quad (4.24)$$

Damit verhalten sich die Intensitäten von Cu $2p_{1/2}$ - zu Cu $2p_{3/2}$ - oder In $3d_{3/2}$ - zu In $3d_{5/2}$ -Linien wie $1/2$ oder $2/3$. Neben den direkten s-, p- oder d-Übergängen treten im Spektrum noch weitere charakteristische Gruppen von Linien, die sogenannten Auger-Übergänge auf. Diese werden, wie in Abbildung 4.14 zu erkennen ist, durch Sekundärprozesse bei der Anregung des Photoelektrons verursacht. Dabei wird das bei der Photoemission entstandene Loch durch ein Elektron einer höheren Schale aufgefüllt, wobei die freigesetzte Energie auf ein Elektron derselben Schale übertragen wird. Dieses sogenannte Auger-Elektron kann dann das Atom etwa 10^{-14} s später verlassen, wenn seine Bindungsenergie kleiner ist als die Rekombinationsenergie [140].

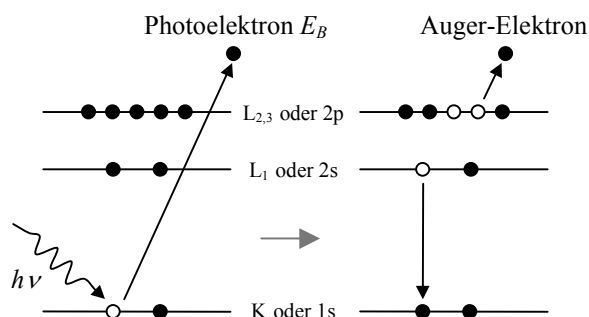


Abbildung 4.14: Auger-Prozeß nach Anregung eines Photoelektrons. Der gezeigte Auger-Übergang wird der Konvention entsprechend $KL_1L_{2,3}$ genannt.

Mit Hilfe des Auger-Parameters $\alpha' = E_{kin}(\text{Auger-Elektron}) + E_B(\text{Photoelektron})$ kann der Bindungszustand des betrachteten Atoms noch genauer untersucht werden, da der Einfluß statischer Potentialveränderungen an der Oberfläche auf beide Prozesse gleichermaßen wirkt, d.h. eine zusätzliche Verschiebung der Bindungsenergie durch einen Oberflächendipol oder eine Bandverbiegung wird in α' kompensiert. Die Werte für α' liegen in tabellierter Form für die meisten Verbindungen vor [143].

Linienanpassung

Die Linienform eines gemessenen Rumpfniveaus kann aus der Faltung der natürlichen Intensitätsverteilung (Lorentzkurve) mit der Geräte- bzw. Spektrometerfunktion (Gaußkurve) bestimmt werden. Dabei spielen die natürliche Linienbreite der Anregungslinie und das Auflösungsvermögen des Spektrometers eine wichtige Rolle. Um den Rechenaufwand der Faltung zu minimieren, läßt sich

die experimentell bestimmte Intensitätsverteilung an eine von I. Kojima vorgeschlagene, vereinfachte Linienform anpassen [152]. Diese stellt eine Mischung aus einer Lorentz- und einer Gaußkurve dar und hat folgende Form:

$$I(E) = I_0 \left(\left(1 + \frac{4 \cdot M \cdot (E - E_B)^2}{\Gamma^2} \right) \cdot \exp \left(\frac{4 \cdot (1 - M) \cdot \ln(2) \cdot (E - E_B)^2}{\Gamma^2} \right) \right)^{-1} \quad (4.25)$$

mit I_0 : Gesamtintensität, E_B : Bindungsenergie, Γ : Halbwertsbreite der Linie und M : Gauß-Lorentz-Verhältnis ($M = 1$: reine Lorentzkurve, $M = 0$: reine Gaußkurve). Bei Metallen muß zusätzlich die Möglichkeit inelastischer Streuung berücksichtigt werden, die beim Anregungsprozeß freier Elektronen an der Fermikante auftreten kann. Dies führt zu einer asymmetrischen Linienform mit einer erhöhten Intensität zu höheren Bindungsenergien. Die Einführung des Asymmetriefaktors α berücksichtigt diesen Effekt; dazu muß jedoch der Faktor $(E - E_B)$ in Gleichung (4.25) ersetzt werden durch:

$$\frac{E - E_B}{1 + \alpha \cdot (E - E_B) / \Gamma} \quad (4.26)$$

Es sei angemerkt werden, daß nur $\alpha < 0$ physikalisch sinnvoll ist, da gestreute Photoelektronen eine geringere kinetische Energie gegenüber den ungestreuten Photoelektronen haben. Eine Linie kann also mit fünf Parametern vollständig angepaßt bzw. „gefittet“ werden, wobei sich mit Hilfe von Literaturangaben die Anzahl der freien Parameter einschränken läßt.

Vor der Anpassung der Photoemissionslinie muß jedoch der Sekundärelektronenuntergrund abgezogen werden. Dafür ist im allgemeinen die Methode nach D.A. Shirley [153] geeignet, sofern die betrachtete Linie nicht in der Flanke einer anderen Emissionslinie liegt oder der Einfluß von Sekundäreffekten, wie z.B. Shake-Up-Linien nicht zu groß ist. Es zeigt sich, daß der Abzug des Sekundärelektronenuntergrundes einen erheblichen Einfluß auf die nachfolgende Linienanpassung hat. Dies kann dazu führen, daß die aus der Anpassung gewonnen Werte bei schlechtem Untergrundabzug nicht plausibel sind.

Quantitative Auswertung der Zusammensetzung und der Bedeckung

Ausgangspunkt für die Betrachtungen in diesem Abschnitt ist der im Detektor gemessenen Photostrom und seine Abhängigkeit von anlagen- und materialspezifischen Größen. Ziel ist die Ermittlung der Zusammensetzung einer beliebigen Verbindung aus den Intensitätsverhältnissen ihrer elementspezifischen Linien. Für die Anzahl der pro Zeiteinheit im Detektor gemessenen Photoelektronen, die von einem beliebigen Übergang verursacht werden gilt [154]:

$$I = n \cdot f \cdot \sigma \cdot \Theta \cdot y \cdot A \cdot T \cdot \lambda \quad (4.27)$$

mit I : Integral der Linienintensität des betrachteten Elements [s^{-1}], n : Teilchendichte des betrachteten Elements [cm^{-3}] in der Matrix, f : Photonenfluß der Röntgenröhre [$cm^{-1}s^{-1}$], σ : Wirkungsquerschnitt der Photoemission für den betrachteten Übergang, Θ : Winkeffizienz des Spektrometers, y : Ausbeute direkt nachgewiesener Photoelektronen, die keinen Energieverlust erlitten haben, A : Probenfläche von der Photoelektronen nachgewiesen werden [cm^2], T : Transmissionsfunktion (gibt die Ausbeute des Spektrometers wieder) und λ : mittlere freie Weglänge des Photoelektrons in der Probe. Damit ergibt sich für die Teilchenkonzentration C_x des Elementes x in einer homogenen Verbindung, die aus i Komponenten besteht:

$$C_x = \frac{n_x}{\sum_i n_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum_i (I_i/S_i)} \quad (4.28)$$

mit dem linienspezifischen Sensitivitätsfaktor $S_x = \sigma_x \cdot \Theta \cdot y \cdot A \cdot T \cdot \lambda$ und der gemessenen Intensität I_x der betrachteten Linie. Es wird ersichtlich, daß nur die Größe σ_x rein elementspezifisch ist, dagegen hängen λ und y hauptsächlich von der Probenmatrix und f , Θ , A und T vom Spektrometer ab. Die Parameter f , Θ und A können während der Messung der unterschiedlichen Linienintensitäten I_i als konstant angenommen werden, wogegen λ und y von der kinetischen Energie E_{kin} der Photoelektronen und von der freien Ladungsträgerdichte in der Verbindung abhängen. Die Transmissionsfunktion T dagegen ist nur von der kinetischen Energie E_{kin} der Photoelektronen abhängig. Der Einfluß von Rauigkeitseffekten oder Inhomogenitäten läßt sich nur schwer abschätzen und wird deshalb im folgenden nicht weiter berücksichtigt.

In der Regel werden die Sensitivitätsfaktoren in Abhängigkeit von der Anregungsquelle für jeden Spektrometertyp experimentell bestimmt und liegen tabelliert für die meisten Linien vor. Sie werden dabei per Definition auf den Wert der F 1s Linie normiert. Für das Photoelektronenspektrometer LHS EA 11 MCD sind die in dieser Arbeit verwendeten Werte der wichtigsten Linien

für MgK_α bei konstanter Pass-Energie in Tabelle 4.2 aufgeführt (aus Leybold/SPECS-Datenbank des Auswerteprogramms DS100 von 1997).

Linie	E_B [eV]	S	Linie	E_B [eV]	S
F 1s	685	1.000	S 2p	164	0.565
Na 1s	1072	1.060	Cu $2p_{3/2}$	933	2.810
O 1s	531	0.755	In $3d_{5/2}$	444	3.712
Si 2p	99	0.289	Ga $2p_{3/2}$	1117	2.365
Ge 3d	29	0.534	As 3d	42	0.678

Tabelle 4.2: Sensitivitätsfaktoren S wichtiger, in dieser Arbeit verwendeter Linien.

Die Bestimmung der Sensitivitätsfaktoren S ist mit relativ großen Unsicherheiten behaftet, da erstens die Präparation der zu untersuchenden Referenzoberflächen nicht immer eindeutig ist und zweitens die Lage der Probe bezüglich des Eintrittspaltes des Analysators die Transmission des Spektrometers beeinflusst. So wurden an einem CuInS_2 -Film durch Variation der Höhe um 3 mm Abweichungen des Cu/In-Verhältnisses im Bereich von $\pm 5\%$ ermittelt. Die Methode der XPS ist daher weniger zur genauen Bestimmung von Oberflächenkonzentrationen unbekannter Materialien geeignet, als vielmehr zur Bestimmung relativer Änderungen der Konzentrationsverhältnisse bei z.B. schrittweiser Herstellung und Untersuchung von dünnen Schichtsystemen. Bei CuInS_2 bietet sich zusätzlich die Möglichkeit an, die konzentrationsabhängige Lage des Fermi-niveaus auszuwerten. Unter der Annahme, daß das Wachstum von CuInS_2 auf dem Cu_2S - In_2S_3 -Schnitt verläuft, liegt bei stöchiometrischen Verhältnissen das Fermi-niveau in der Mitte der Bandlücke. Des weiteren lassen sich mit Hilfe der Sensitivitätsfaktoren S die Stöchiometrie- und Molekularitätsabweichung Δs und Δm dünner CuInS_2 -Filme aus den gemessenen Intensitäten I_{Cu} , I_{In} und I_{S} der Linien $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{In } 3d_{5/2}$ und $\text{S } 2p$ ableiten:

$$\Delta m = \frac{[\text{Cu}]}{[\text{In}]} - 1 = \frac{I_{\text{Cu}}}{I_{\text{In}}} \cdot S_{\text{InCu}} - 1 \quad \text{mit} \quad S_{\text{InCu}} = \frac{S_{\text{In}}}{S_{\text{Cu}}} \quad (4.29)$$

$$\Delta s = \frac{2[\text{S}]}{[\text{Cu}] + 3[\text{In}]} - 1 = \frac{2 \frac{I_{\text{S}}}{I_{\text{In}}} \cdot S_{\text{InS}}}{\Delta m + 4} - 1 \quad \text{mit} \quad S_{\text{InS}} = \frac{S_{\text{In}}}{S_{\text{S}}} \quad (4.30)$$

Der Fehler ist in Δs größer als in Δm aufgrund der zusätzlichen Auswertung der $\text{S } 2p$ -Linie.

Für dünne Heteroepitaxiesysteme ist neben der Ermittlung der Zusammensetzung auch die Bedeckung bzw. die Dicke der aufgetragenen Schicht von Interesse. In Bereichen, in denen das aufgetragene Depositmaterial nicht zu dick ist, können Photoelektronen aus Zuständen des Substrats noch nachgewiesen werden. In Analogie zur Absorption von Licht in Materie gilt dann für die gleichzeitig meßbaren Intensitäten der Emissionslinien von Substrat I_S und Deposit I_D in Abhängigkeit von der Schichtdicke d [150]:

$$I_S(d) = I_S^\infty \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda_S}\right) \quad \text{und} \quad I_D(d) = I_D^\infty \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_D}\right)\right) \quad (4.31)$$

mit $I_{S/D}^\infty$: Intensität des Rumpfniveaus des unbedeckten, ∞ -dicken Substrat-/Depositmaterials und $\lambda_{S/D}$: mittlere freie Weglänge der Photoelektronen der zugehörigen Emissionslinien. Liegen diese nicht zu weit auseinander, d.h. haben die Photoelektronen eine vergleichbare kinetische Energie E_{kin} , so folgt mit Hilfe der Näherung $\lambda_S(E_{kin}) \approx \lambda_D(E_{kin})$ aus den Gleichungen (4.31) [143]:

$$d = \lambda_D \cdot \ln\left(1 + \frac{I_D}{I_S} \cdot \frac{I_S^\infty}{I_D^\infty}\right) \quad (4.32)$$

Bei Kenntnis der Dicke einer Monolage d_{ML} läßt sich daraus die Bedeckung Θ berechnen:

$$\Theta = \frac{d}{d_{ML}} \approx \frac{\lambda_D}{d_{ML}} \cdot \frac{I_D}{I_S} \cdot \frac{I_S^\infty}{I_D^\infty} \quad (4.33)$$

Wie in Abbildung 4.15 zu sehen ist, können aus dem Verlauf der Intensitäten I_S und I_D über der Dicke d der aufwachsenden Schicht Rückschlüsse auf die Art des Wachstums gezogen werden.

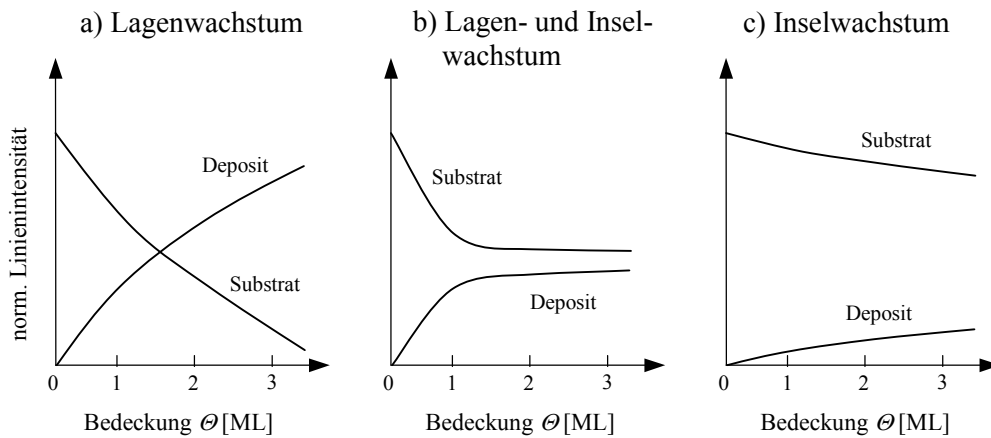


Abbildung 4.15: Schematischer Verlauf der XPS-Linienintensitäten von Substrat und Deposit, a) Lagenwachstum (Frank-van der Merwe), b) Lagen- und Inselwachstum (Stranski-Krastanov) und c) Inselwachstum (Volmer-Weber) [150].

Bestimmung der Bandanpassung mit PES

Eine wichtigste Anwendung der PES ist die Bestimmung der Bandanpassung an Halbleiter-Heteroübergängen. Mit Hilfe von kombinierten UPS- und XPS-Messungen lassen sich Aussagen über den Verlauf von Vakuumniveau, Valenz- und Leitungsband im Bereich der Grenzfläche machen. Insbesondere können sowohl Grenzflächendipole $\Delta\delta$ als auch Valenz- und Leitungsbanddiskontinuitäten ΔE_V und ΔE_L ermittelt werden. Dazu muß jedoch die Größe der Bandverbiegung auf beiden Seiten der Raumladungszone bekannt sein oder es müssen Meßgrößen herangezogen werden, die unabhängig von der Bandverbiegung sind. Diese Bandverbiegungen werden im wesentlichen durch Diffusion von Minoritätsladungsträgern verursacht, die an der Grenzfläche injiziert werden.

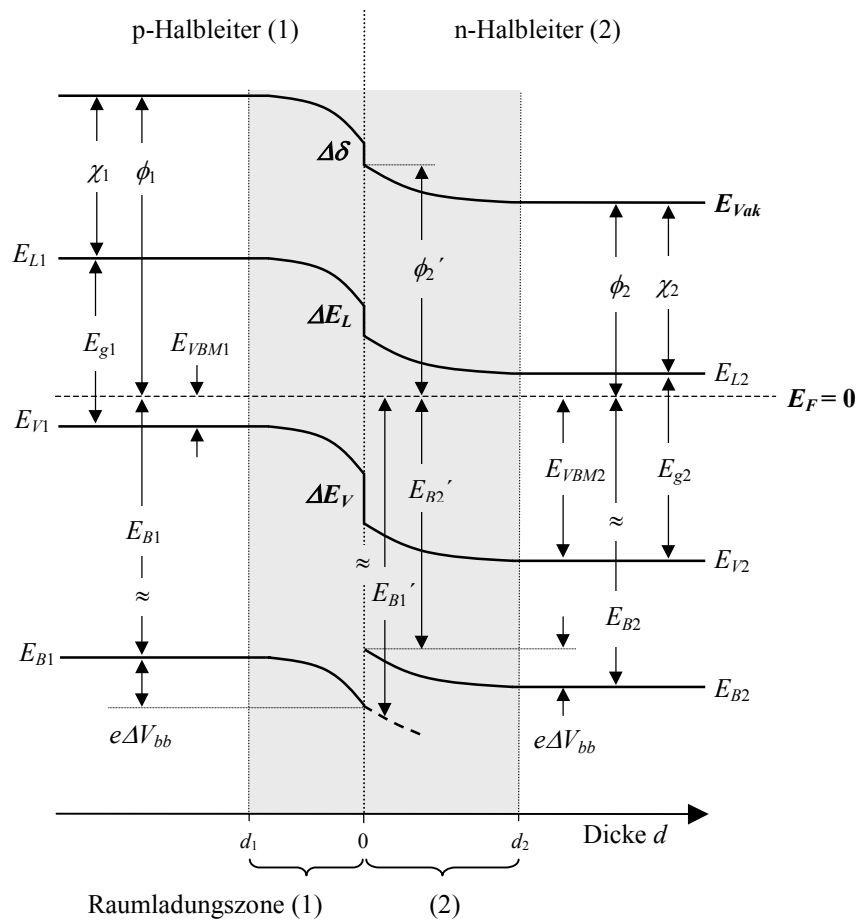


Abbildung 4.16: Schematischer Verlauf der Bänder am Heterokontakt zweier beliebiger Halbleiter mit Grenzflächendipol $\Delta\delta$ bzw. Valenz- und Leitungsbanddiskontinuitäten ΔE_V und ΔE_L . Nach der Deposition einer nur wenige Atomlagen dünnen Schicht des Halbleiters (2) werden die gestrichenen Größen aus PES-Messungen ermittelt. Die ungestrichenen Größen repräsentieren die Volumeneigenschaften der jeweiligen Halbleiter außerhalb der Raumladungszone.

In der Regel ist die Interpretation von PES-Messungen an Halbleiterheteroschichtsystemen innerhalb des Einflußbereiches der Raumladungszone schwierig, da sich die Bandverbiegung im Halbleiter (1) nur dann voll aufbauen kann, wenn dessen Majoritätsladungsträger frei in den Halbleiter (2) diffundieren können. Im ersten Depositionsschritt ist die Schichtdicke jedoch deutlich kleiner als die mittlere Diffusionslänge der betrachteten Ladungsträger. Daraus muß geschlossen werden, daß PES-Messungen der Grenzfläche bei Schichtdicken innerhalb der Raumladungszone nicht den tatsächlichen Verlauf der Bänder des ausgedehnten Heterokontaktes widerspiegeln.

Wie in Abbildung 4.16 ersichtlich, kann die Bandverbiegung $e\Delta V_{bb2}$ im Halbleiter (2) aus der Messung der Verschiebung des Rumpfniveaus E_{B2} der dünnen Depositschicht an der Grenzfläche gegenüber der dicken Schicht außerhalb der Raumladungszone (2) zu $e\Delta V_{bb2} = E_{B2} - E_{B2}' > 0$ bestimmt werden. Dagegen läßt sich die Bandverbiegung $e\Delta V_{bb1}$ des Halbleiters (1) nur indirekt über die Messung des Grenzflächendipols $\Delta\delta$ ermitteln. Dieser baut sich in der Regel innerhalb der ersten Atomlagen auf und kann in Flachbandsituation des Halbleiters (1) aus $\Delta\delta = \phi_2' - \phi_1$ als experimentelle Größe gewonnen werden. Unter der Annahme, daß sich $\Delta\delta$ während der weiteren Schichtdeposition nicht ändert folgt für die Bandverbiegung $e\Delta V_{bb1}$ im Halbleiter (1):

$$e\Delta V_{bb1} = e\Delta V_{bb2} - \Delta\delta + (\phi_2 - \phi_1) \quad (4.34)$$

Damit können mit Hilfe von $e\Delta V_{bb1}$ und $e\Delta V_{bb2}$ die Banddiskontinuitäten ΔE_V und ΔE_L bestimmt werden:

$$\Delta E_V = (E_{VBM2} - e\Delta V_{bb2}) - (E_{VBM1} - e\Delta V_{bb1}) \quad (4.35)$$

$$\Delta E_L = (E_{g2} - E_{VBM2} + e\Delta V_{bb2}) - (E_{g1} - E_{VBM1} + e\Delta V_{bb1}) = \Delta E_g - \Delta E_V \quad (4.36)$$

Für das in Abbildung 4.16 gezeigte Halbleiterpaar ergibt sich $\Delta E_V > 0$, $\Delta E_L < 0$ und $\Delta\delta < 0$, d.h. es handelt sich bei dem vorgestellten Heterokontakt um einen Typ-II Heteroübergang. Eine weitere Möglichkeit, die Banddiskontinuitäten ΔE_V und ΔE_L zu ermitteln, ergibt sich aus der Tatsache, daß die Größen $\Delta E_{B1} = E_{B1} - E_{VBM1}$ und $\Delta E_{B2} = E_{B2} - E_{VBM2}$ unabhängig von der Bandverbiegung sind. Diese Größen lassen sich aus den Volumeneigenschaften des jeweiligen Halbleiter bestimmen und gelten entsprechend auch an der Grenzfläche.

Aus der Lage der Rumpfniveaus E_{B2}' und E_{B1}' an der Grenzfläche kann dann die Valenzbanddiskontinuität ΔE_V mit Hilfe der Größe $\Delta E_{B12} = E_{B2}' - E_{B1}'$ wie folgt berechnet werden [155]:

$$\Delta E_V = \Delta E_{B2} - \Delta E_{B1} - \Delta E_{B12} \quad (4.37)$$

Die Leitungsbanddiskontinuität ΔE_L folgt aus Gleichung (4.36) und der Grenzflächendipol $\Delta \delta$ läßt sich über folgenden Zusammenhang bestimmen:

$$\Delta \delta = (\phi_2 + E_{VBM2}) - (\phi_1 + E_{VBM1}) - \Delta E_V \quad (4.38)$$

Aus den bisher angestellten Überlegungen folgt: Es gibt zwei grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten, die Banddiskontinuitäten zu bestimmen. Die erste beruht auf der direkten Messung des Grenzflächendipols und der Bandverbiegung im Halbleiter (2), dagegen beruht die zweite Möglichkeit vor allem auf der Messung der Differenz der Rumpfniveaus E_{B1}' und E_{B2}' an der Grenzfläche. Dies führt jedoch zu einer höheren Anfälligkeit gegenüber chemischen Verschiebungen, die durch Grenzflächenreaktionen oder Interdiffusionsprozesse hervorgerufen werden können. Auf der einen Seite müssen zwei Rumpfniveaus mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung gemessen werden. Auf der anderen Seite ist die Empfindlichkeit der Messung von Rumpfniveaus des Halbleiters (1) bei einer zusätzlichen Bedeckung mit Material des Halbleiters (2) höher, da Photoelektronen aus tieferliegenden Regionen stärker absorbiert werden als Photoelektronen aus dem darüberliegenden Grenzflächenbereich.

Ein Vergleich der mit beiden Methoden ermittelten Größen $\Delta \delta$ und ΔE_V sollte keinen Unterschied erwarten lassen. Ist dies nicht der Fall, so deutet dies auf eine Abweichung vom Bandverlauf eines idealen Heterokontakts hin. Bei diesem wird eine abrupte Grenzfläche und gleichbleibende Halbleitereigenschaften der Heterokontaktpartner über der Dicke des gesamten Heterokontakts angenommen. Diese Annahmen sind jedoch vor allem bei komplexen Systemen, wie sie z.B. ternäre Halbleitersysteme darstellen fraglich.

4.3.2 Beugung niederenergetischer Elektronen

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (*engl. LEED: low energy electron diffraction*) an einkristallinen Festkörperoberflächen wurde 1927 von C.J. Davisson und L.H. Germer entdeckt [156] und bestätigte den von de Broglie 1924 postulierten Welle-Teilchen-Dualismus. Der Zusammenhang zwischen der Wellenlänge λ eines Elektrons mit der Masse m_e und seinem Impuls p , bzw. seiner kinetischen Energie E_{kin} ist dabei gegeben durch:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e \cdot E_{kin}}} \quad (4.39)$$

Bei kinetischen Energien von $E_{kin} = 20 \dots 200$ eV (Beschleunigungsspannungen von $U = 20 \dots 200$ V) ergeben sich Wellenlängen von etwa $3 \dots 0.9$ Å, die im Bereich der Atomabstände des Festkörpers liegen. Aufgrund der geringen Eindringtiefe der Elektronen (etwa 1..2 ML) ist die LEED-Methode sehr oberflächenempfindlich und kann daher nur in Rückstreugeometrie durchgeführt werden. In erster Näherung kann dieser Prozeß durch die Laue'schen Beugungsbedingungen für das Oberflächengitter beschrieben werden. In Vektorform lautet diese:

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{G}_{||} \quad (4.40)$$

mit \mathbf{k}_0 : Impuls des einfallenden Elektrons, \mathbf{k} : Impuls des gestreuten Elektrons und $\mathbf{G}_{||}$: reziproker Gittervektor des Oberflächengitters.

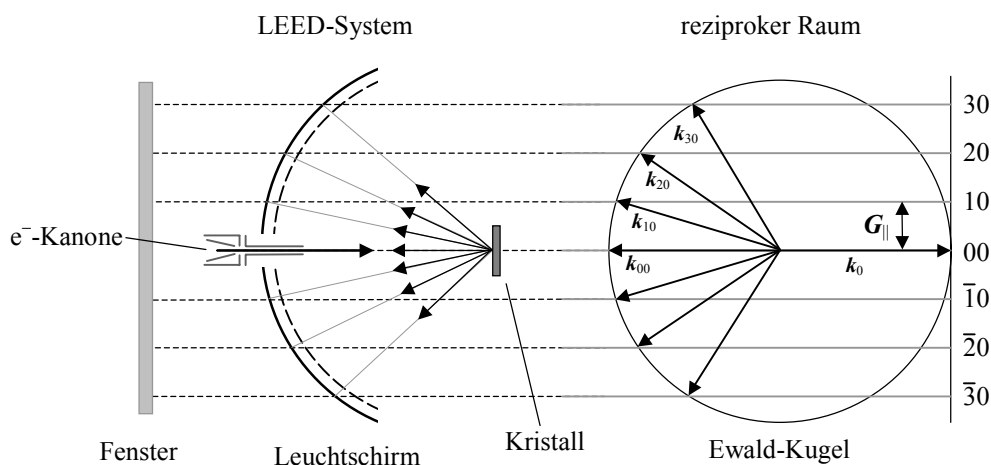


Abbildung 4.17: Schematischer Aufbau des LEED-Systems und Darstellung des reziproken Raums mit Ewald-Konstruktion zur Bestimmung des zweidimensionalen Beugungsbildes.

Der prinzipielle Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten LEED-Systems Omicron NLG10 mit der Darstellung der Ewald-Kugel im reziproken Raum ist in Abbildung 4.17 zu sehen. Die an der Oberfläche des Kristalls elastisch rückgestreuten Elektronen erzeugen helle Reflexe auf dem gekrümmten Leuchtschirm, die durch ein UHV-Fenster mit einer Videokamera aufgenommen werden können. Dabei entspricht das beobachtete Beugungsbild direkt dem reziproken Gitter der Kristalloberfläche mit den Basisvektoren \mathbf{b}_1 und \mathbf{b}_2 . Mit Hilfe von Gleichung (4.40) läßt sich daraus das reale Oberflächengitter des Kristalls mit den Basisvektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 ableiten. Es gilt:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \cdot \delta_{ij} \quad \text{mit } \delta_{ij}: \text{Kronecker-Symbol} \quad (4.41)$$

Daraus folgt $\mathbf{a}_1 \perp \mathbf{b}_2$ bzw. $\mathbf{a}_2 \perp \mathbf{b}_1$ und $a_2 = 2\pi/b_1$ bzw. $a_1 = 2\pi/b_2$. Außerdem verringern sich mit zunehmender kinetischer Energie der Elektronen die Abstände der Reflexe und wandern im Beugungsbild nach innen. Des weiteren ändert sich die Intensität der Reflexe bei Variation der kinetischen Energie. Dies kann mit zusätzlicher Beugung an tiefer liegenden Atomlagen erklärt werden.

Die Beugung an periodischen Strukturen der Oberfläche hängt jedoch auch von der Kohärenzlänge des Wellenpakets des einfallenden Elektrons ab. Dies führt dazu, daß nur Wellenzüge an Streuzentren (Oberflächenatomen) interferieren können, deren Abstand kleiner ist als die Kohärenzlänge selbst. Bei der verwendeten LEED-Apparatur liegt diese, auch Transferweite genannte Größe bei etwa 100-200 Å, d.h. atomare, strukturelle Informationen über die Oberfläche sind auf Gebiete dieser Größenordnung begrenzt. Da der Durchmesser des Elektronenstrahls etwa 1 mm beträgt, überlagern sich die Beugungsmuster dieser Gebiete inkohärent, so daß das gesamte Beugungsbild als statistisches Mittel der einzelnen Bereiche interpretiert werden muß. Damit läßt sich z.B. das Auftreten zweier in ihrer Lage statistisch verteilter Domänen im LEED-Bild als die Überlagerung der dazu gehörenden Beugungsmuster erklären.

4.4 Methoden der ex-situ Charakterisierung

Zeichnen sich die in-situ Methoden durch eine hohe Oberflächenempfindlichkeit aus, so dienen die ex-situ Charakterisierungsmethoden der Analyse der Volumeneigenschaften der hergestellten Materialien. Zusätzlich wurden in dieser Arbeit die Standardmethoden XRD, REM, RBS, PL und AFM eingesetzt, von denen im folgenden RBS und XRD näher erläutert werden. Die anderen Methoden sind in der Standardliteratur näher beschrieben und werden daher nicht weiter behandelt.

4.4.1 Rutherford-Backscattering

Mit Hilfe der RBS-Methode lassen sich Zusammensetzung und Schichtdicke dünner Filme nahezu zerstörungsfrei ermitteln [157]. Dazu werden Kerne (Masse M_P) mit kinetischen Energien im Bereich von $E_P^0 = 1.5$ bis 3 MeV auf die zu untersuchenden Filme (*engl. target*) geschossen und in Rückstreugeometrie unter einem Winkel $\Phi \approx 180^\circ$ energieaufgelöst detektiert. In Abbildung 4.18 ist der schematische Aufbau eines RBS-Experiments zu sehen.

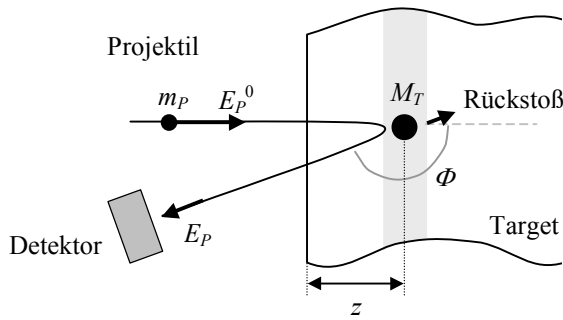


Abbildung 4.18: Schematischer Aufbau eines RBS-Experiments (Bezeichnungen siehe im Text).

Unter der Annahme elastischer Stöße mit den ruhenden Atomkernen des Targets (Masse M_T) lässt sich die Kinetik des Streuprozesses im Rahmen der klassischen Mechanik behandeln. Für die Energie E_P der rückgestreuten Sondenkerne gilt:

$$E_P = K \cdot E_P^0 \quad (4.42)$$

$$K = \left(\frac{\sqrt{1 - \left[\left(\frac{M_P}{M_T} \right) \cdot \sin \Phi \right]^2} + \left(\frac{M_P}{M_T} \right) \cdot \cos \Phi}{1 + \left(\frac{M_P}{M_T} \right)} \right)^2 \quad (4.43)$$

Es zeigt sich, daß der kinematische Faktor K vom Massenverhältnis M_P/M_T und vom Winkel Φ abhängt. Des weiteren wird aufgrund der Meßgeometrie nur ein bestimmter, in den Raumwinkel Ω rückgestreuter Anteil der Sondenkerne erfaßt. Die raumwinkelabhängige Zählrate im Detektor $dI/d\Omega$ ergibt sich dabei zu:

$$\frac{dI}{d\Omega} = I_0 \cdot n_F \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (4.44)$$

mit n_F : Flächendichte des entsprechenden Elements in der Probe und I_0 : einfallende Strahlintensität. Der differentielle Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ wird durch die Rutherford'sche Rückstreuförmel, die

auf der Coulomb-Wechselwirkung zweier sich abstoßender, positiv geladener Kerne mit den Kernladungszahlen Z_P und Z_T beruht beschrieben. Für $\Phi \approx 180^\circ$ gilt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_P \cdot Z_T \cdot e^2}{16\pi\epsilon_0 \cdot E_P^0} \right)^2 \quad (4.45)$$

Es wird ersichtlich, daß der differentielle Wirkungsquerschnitt für kleine Projektilenergien und hohe Kernladungszahlen am größten ist. Andererseits kommt es entsprechend Gleichung (4.43) nur zu einer Rückstreuung, wenn die Bedingung $M_P < M_T$ erfüllt ist, d.h. zum Nachweis leichter Kerne im Target müssen noch leichtere Projektilkerne verwendet werden. Im Falle der untersuchten CuInS₂-Filme wurden einfach positiv geladene Heliumatome mit einer kinetischen Energie von $E_P^0 = 1.8$ MeV verwendet.

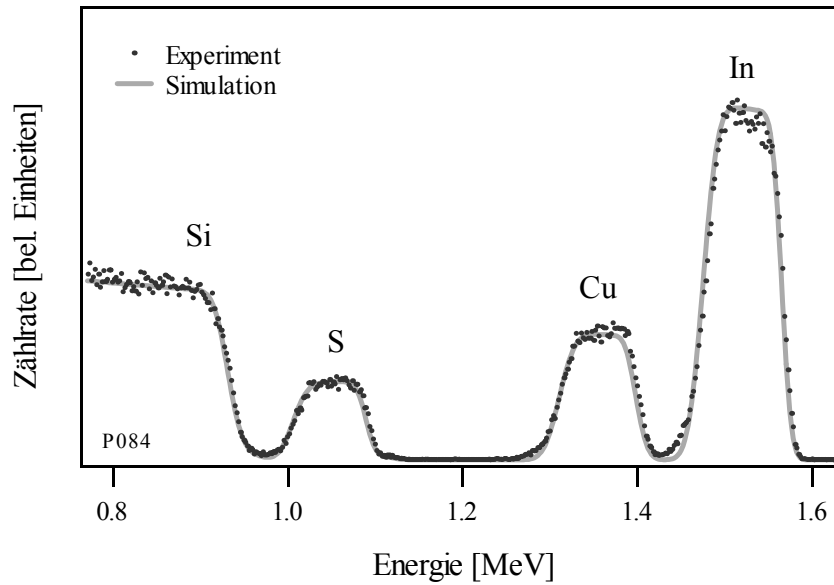


Abbildung 4.19: RBS-Spektrum einer 130 nm dicken, nahstöchiometrischen CuInS₂-Schicht auf Si(110)-Substrat und zugehörige Simulationskurve (mit dem Programm RUMP erstellt).

Die geladenen Atome erleiden jedoch auf dem Weg durch das Targetmaterial einen Energieverlust, der proportional zur zurückgelegten Wegstrecke ist, d.h. sie werden abgebremst. Unter Berücksichtigung des Hin- und Rückweges führt dieser Sachverhalt zu einer modifizierten Form von Gleichung (4.42). Wird angenommen, daß das Bremsvermögen g_T (Energieverlust pro Weglänge) konstant ist und der zurückgelegte Weg im Targetmaterial entlang der z -Richtung (Tiefe) verläuft, so gilt:

$$E_P = K \cdot (E_P^0 - g_T \cdot z) - g_T \cdot z \quad (4.46)$$

Man erkennt, daß mit zunehmender Dicke der Targetschicht die Linien breiter werden, weil die detektierten Teilchen mit zunehmender Austrittstiefe immer mehr Energie verlieren. Außerdem können aufgrund der z-Abhängigkeit tiefenempfindlich die Konzentrationsverhältnisse bestimmt werden. In Abbildung 4.19 ist exemplarisch das RBS-Spektrum einer 130 nm dicken, nahstöchiometrischen CuInS_2 -Schicht auf $\text{Si}(110)$ dargestellt. Es sind die einzelnen Peaks der Elemente In, Cu, S des dünnen Filmes und die ausgedehnte Kante des Si-Substates über der Energie zu sehen. Aus dem Verhältnis der integralen Zählrate der einzelnen Peaks läßt sich die Zusammensetzung des Films relativ genau ermitteln. Ist die Schichtdicke zu groß, dann überlagern sich die einzelnen elementspezifischen Linien und die Komposition kann nur anhand der Simulation (durchgezogene Kurve) abgeschätzt werden, wobei der Fehler ansteigt. Des weiteren können aus den Breiten der Peaks sehr genau die Schichtdicke und die Rauigkeit ermittelt werden. Dieser Aspekt wird jedoch aufgrund der Komplexität nicht weiter behandelt.

4.4.2 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie wird in dieser Arbeit vor allem zur Ermittlung von Phasen und ihrer Orientierung in dünnen CuInS_2 -Schichten verwendet. Die Beugung monochromatisierter Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ (Cu K_α) wurde dabei in der sogenannten Bragg-Brentano-Geometrie untersucht. Bei diesem Aufbau wird der Detektor um den Winkel 2θ und die Probe um θ gegenüber der Einfallsebene gedreht. Wie in Abbildung 4.20 zu sehen ist, befindet sich der Eintrittsspalt des Detektors in jeder Winkelposition auf dem Schnittpunkt des Fokussierungskreises mit dem Meßkreis. Zur Unterdrückung der Cu K_β -Strahlung befindet am Detektor zusätzlich noch ein Sekundärmonochromator aus Graphit.

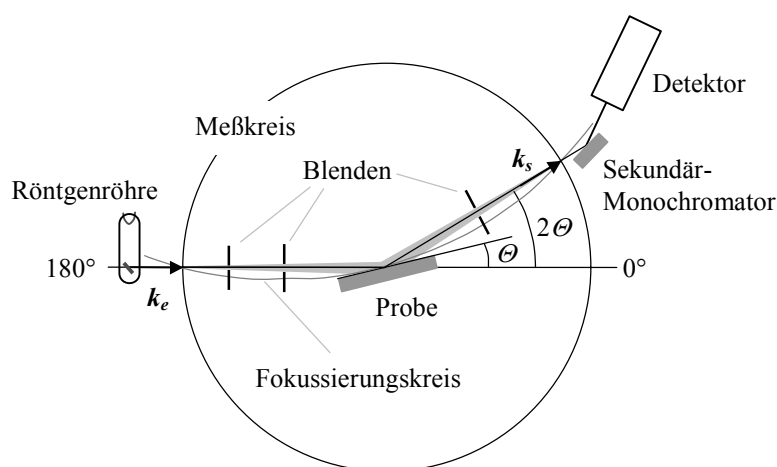


Abbildung 4.20: Schematischer Aufbau eines Röntgendiffraktometers in Bragg-Brentano-Geometrie.

Der Vorteil dieser Meßanordnung ist eine nahezu winkelunabhängigen Differenz der Röntgenstrahlung und damit eine gleichbleibende relative Winkelauflösung in den Diffraktogrammen. Weiter werden Röntgenreflexe nur dann beobachtet, wenn die Streubedingung

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}_e - \mathbf{k}_s = \mathbf{G} \quad (4.47)$$

mit \mathbf{G} als reziprokem Gittervektor des Volumens erfüllt ist. Diese Bedingung ist äquivalent zur Bragg-Gleichung $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \Theta = \lambda$ mit dem Netzebenenabstand d_{hkl} und den Miller'schen Indizes (h, k, l) . Damit lassen sich die gemessenen Winkel der Linien in den Diffraktogrammen den entsprechenden Netzebenen und ihren Phasen zuordnen. Zusätzlich wurden für die Auswertung die katalogisierter JCPDS-ICDD Daten für das Cu-In-S-System herangezogen. Des weiteren hängt die Intensität der Beugungsreflexe von den atomaren Streufaktoren f und vom Strukturfaktor F_{hkl} ab (zur näheren Behandlung sei auf die Standardliteratur z.B. [142] verwiesen). Der Strukturfaktor berücksichtigt dabei, daß es zur Auslöschung von Beugungsreflexen an verschiedenen Netzebenen durch destruktive Interferenz kommen kann. Dies führt zu Auslöschungsregeln, die typisch sind für die Gitterstruktur und Symmetrie der betrachteten Verbindung. So lassen sich für Chalkopyrite, deren Gitter aus der Zinkblendestruktur abgeleitet werden kann die (h, k, l) -Werte von erlaubten Beugungsreflexen in drei Gruppen einteilen [53]. Diese sind 1.) $(h, k, l/2)$ gerade oder ungerade, 2.) (h, k) gerade und $(l/2)$ ungerade oder (h, k) ungerade und $(l/2)$ gerade und 3.) (h) gerade und (k, l) ungerade oder (h) ungerade und (k, l) gerade. Vor allem die Reflexe der letzten Gruppe sind für eine statistische Verteilung der Kationen, d.h. für die Zinkblendestruktur ausgelöscht. Diese Reflexe werden daher auch Chalkopyrit-Reflexe genannt. Es sei angemerkt, daß sich die Miller'schen Indizes für CuInS_2 in dieser Arbeit immer auf die tetragonale Einheitszelle beziehen. Diese Konvention gilt auch für die CuAu-Ordnung, obwohl die Elementarzelle in diesem Fall kubisch ist.

4.5 Substrate

Die Herstellung einkristalliner CuInS_2 -Schichten mittels MBE hängt neben der Auswahl geeigneter Substrate auch entscheidend von deren Vorbehandlung ab. So können schon geringe Mengen an Adsorbaten oder chemisch gebundenen Fremdatomen das initiale Wachstum stören und die Qualität der aufwachsenden Schicht sowohl in ihren elektronischen als auch strukturellen Eigenschaften nachhaltig beeinflussen. In dieser Arbeit kamen ausschließlich naßchemische Verfahren zur Anwendung, mit dem Ziel, möglichst saubere, stabile und glatte Substratoberflächen herzustellen. Dabei führte die Verwendung unterschiedlicher Substrate zum Einsatz von verschiedenen, dem jeweiligen Fall angepaßten Präparationsmethoden.

4.5.1 Auswahl

Die Kriterien für die Auswahl der Epitaxie-Substrate wurden eingehend in Kapitel 3 erläutert. In Übereinstimmung mit den dort angestellten Überlegungen (Symmetrie- und Gitterfehlانpassung) wurden Substrate ausgewählt, die diese Kriterien weit möglichst erfüllen und die zum Zeitpunkt der Experimente verfügbar waren. Für die Heteroepitaxie mit CuInS_2 kamen einkristalline Si-, SiGe-Mischkristall- und GaAs-Substrate unterschiedlicher Orientierung zum Einsatz. In Tabelle 4.3 sind diese in übersichtlicher Form zusammengestellt.

Herkunft (Firma oder Institut)	Material (Bez.)	Flächen- orientierung ($\pm 0.2^\circ$)	Flächen- misfit bei RT [%] *	Spez. Widerstand [Ωcm] (Leitungstyp)	Bemerkungen
Micropolish	Si (S1)	(111)	-1.75	0.005 (n+)	-
Freiberger	Si (S2)	(111)-4°	-1.75	0.03 (p+)	fehlorientiert
Freiberger	Si (S3)	(100)	-1.63	2.2 (n)	-
Silchem	Si (S4)	(110)	-1.72	10.0 (p)	-
HMI Berlin-Adlershof	Si (S5)	(113)	-1.64	(p)	vizinal
HMI Berlin-Adlershof	Si (S6)	(115)	-1.63	(p)	vizinal
IKZ Berlin-Adlershof	SiGe (SG1)	(110)	-1.36	1.8 (p)	2, 6.6, 8 % Ge
IHP Frankfurt/Oder	SiGe (SG2)	(110)	-0.45	-	30 % Ge
Freiberger	GaAs (G1)	(100)	2.17	0.01 (p+)	-

Tabelle 4.3: Verwendete Epitaxie-Substrate und ihre wichtigsten Eigenschaften.

(*: angegeben sind die kleinsten Werte bei entsprechender Wahl der korrespondierenden Flächenpaare)

Bei allen Substraten liegt die Gitterfehlانpassung unter 2.2 %, wobei der kleinste Wert mit heteroepitaktisch hergestellten Si/Ge-Wafern des Instituts für Halbleiterphysik Frankfurt/Oder (SG2) erreicht wird. Des weiteren sind die fehlorientierten Si-Substratoberflächen (S2) um 4° in $[11\bar{2}]$ -Richtung gegenüber der $[111]$ -Oberflächennormalen geneigt. Dadurch entstehen bei einer atomaren Stufenhöhe von 3.14Å (111)-Terrassen mit einer Ausdehnung von etwa 45 Å.

4.5.2 Naßchemische Präparation

Vor dem Einschleusen der Substrate in das UHV-System, erfolgte die naßchemische Vorbehandlung an Luft. Um nach dem letzten Präparationsschritt die Kontamination aus der Umgebung so gering wie möglich zu halten, wurden die Substrate in einem speziellen, mit reinem Stickstoff befüllten Transportbehälter innerhalb von 5 min in das UHV transferiert.

Im folgenden werden die einzelnen Verfahren für Si(111), für Si(110), Si(100) und SiGe(100) und für GaAs(100) vorgestellt. Es wurden ausschließlich hochreine Chemikalien (selectipur[®] oder pro analysi) der Firma Merck und mehrfach destilliertes Reinstwasser mit einem spezifischen Widerstand von 18 MΩcm verwendet. Zusätzlicher, im Wasser gelöster Sauerstoff wurde mit reinem Stickstoff ausgespült. Zur einfacheren Handhabung der aus mehreren Schritten bestehenden Präparationen wurde für die 10x12 mm² großen und etwa 500 µm dicken Substratplättchen ein spezieller Teflonhalter angefertigt, mit dem bis zu vier Präparate gleichzeitig für die Heteroepitaxie-Experimente vorbereitet werden konnten.

Si(111)-Behandlung:

Die Behandlung der Si(111)-Substrate erfolgte mit einem von H. Angermann und Mitarbeitern vorgeschlagenen Verfahren [158], welches zu atomar glatten und wasserstoffterminierten Si(111)-Oberflächen führt. Die Präparation gliedert sich dabei in folgende Schritte:

- 1.) 10 min in Ethanol bei 40 °C im Ultraschallbad, dann 5 min spülen in H₂O
- 2.) 10 min in H₂SO₄(96%):H₂O₂(30%) = 1:1 bei 80 °C, dann 5 min spülen in H₂O
- 3.) 6.5 min in BHF (NH₄F(40%):HF(50%) = 7:1) bei RT, dann 5 min spülen in H₂O
- 4.) 10 min in H₂SO₄(96%):H₂O₂(30%) = 1:1 bei 80 °C, dann 5 min spülen in H₂O
- 5.) 6.5 min in NH₄F(40%) bei RT, dann 10 s spülen in H₂O
- 6.) mit reinem Stickstoff trockenblasen, auf den Probenträger montieren, im Transportbehälter zum IS bringen und ins UHV einschleusen.

Der erste Schritt dient dazu, organische Verunreinigungen auf der natürlich oxidierten Siliziumoberfläche zu entfernen. Diese wird danach mit konzentrierter Schwefelsäure unter Beteiligung von Wasserstoffperoxid weiter oxidiert. Dabei werden fest gebundene Fremdatome durch Sauerstoff ersetzt. Erst jetzt erfolgt mit Hilfe einer gepufferten Flußsäure-Lösung (*engl. BHF: buffered hydrofluoric acid*) der Abtrag des Siliziumoxids bis zur eigentliche Si/SiO_x-Grenzfläche. Die Ausbildung einer stabilen Wasserstoffterminierung aus Si-H Bindungen behindert den weiteren

Angriff der BHF-Lösung auf die reine Siliziumoberfläche. Nochmaliges Oxidieren im vierten und Abtragen im fünften Schritt führt schließlich zu atomar glatten und wasserstoffterminierten Si(111)-Oberflächen. Dabei spielt der präferentielle Ätzmechanismus von HF gegenüber SiH (Monohydrid), SiH₂ (Dihydrid) und SiH₃ (Trihydrid) eine wichtige Rolle [159-161]. Es zeigt sich, daß Di- und Trihydride mit höherer Ätzrate abgetragen werden als Monohydride, was im Fall von (111)-orientierten Siliziumoberflächen mit einer Monohydrid-Terminierung zu einer Glättung führt. Dagegen bewirkt dieser Mechanismus eine Facettierung von (110)- und (100)-Oberflächen, bei denen pyramidale oder trichterartige Strukturen entstehen, deren Außenflächen (111)-orientiert sind. Aus diesem Grund wurde für (110)- und (100)-Substrate eine andere Präparationsmethode angewendet.

Si(100)/Si(110)-Behandlung:

Die Behandlung der Si(100)- und Si(110)-Substrate basiert auf einer Standard-RCA-Reinigungsmethode [162] mit einem abschließenden Ätzschritt durch verdünnte HF-Lösung. Der Ablauf der naßchemischen Präparation gliedert sich dabei wie folgt:

- 1.) 10 min in Ethanol bei 40 °C im Ultraschallbad, dann 5 min spülen in H₂O
- 2.) 10 min in NH₄OH(20%):H₂O₂(30%):H₂O = 1:1:5 bei 80 °C, dann 5 min spülen in H₂O
- 3.) 10 min in HCL(30%):H₂O₂(30%):H₂O = 1:1:5 bei 80 °C, dann 5 min spülen in H₂O
- 4.) 1 min in HF(50%):H₂O = 1:6 bei RT, dann 10 s spülen in H₂O
- 5.) mit reinem Stickstoff trockenblasen, auf den Probenträger montieren, im Transportbehälter zum IS bringen und ins UHV einschleusen.

In Analogie zum vorigen Verfahren dient der erste Schritt der Entfernung organischer Verunreinigungen auf der natürlich oxidierten Siliziumoberfläche. Nach kontrollierter Oxidation im zweiten und dritten Schritt, wird die dünne Oxidschicht im vierten Schritt mit verdünnter HF-Lösung entfernt und das Siliziumsubstrat wasserstoffterminiert. Dabei wird die Dauer des Ätzvorganges bewußt kurz gehalten, um eine zusätzliche Aufrauung der Oberfläche durch Facettierung zu vermeiden. Im Vergleich zur Si(111)-Präparation mit BHF-Lösung führt die Si(100)-Präparation zu rauheren Schichten und zu einer höheren Restbedeckung an oxidiertem Sauerstoff [163]. Des weiteren sind die wasserstoffterminierten Si(100)/Si(110)-Oberflächen an Luft weniger stabil als die wasserstoffterminierten Si(111)-Oberflächen.

GaAs(100)-Behandlung:

Für die Behandlung der GaAs(100)-Oberflächen kamen zwei Verfahren zum Einsatz. Das erste der beiden erweist sich als sehr einfach [71] und gliedert sich in folgende Schritte:

- 1.) 10 min in Ethanol bei 40 °C im Ultraschallbad, dann 5 min spülen in H₂O
- 2.) 2 min in H₂SO₄(96%) bei RT, dann 10 s spülen in H₂O
- 3.) mit reinem Stickstoff trockenblasen, auf den Probenträger montieren, im Transportbehälter zum IS bringen und ins UHV einschleusen.

Diese Präparation ist nur mit einem geringen Zeitaufwand verbunden. Nach der Entfernung organischer Verunreinigungen im ersten Schritt wird im zweiten Schritt das natürliche Oberflächenoxid mit konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von Schwefel-Gallium-Verbindungen entfernt [164]. Dagegen beruht die zweite Methode auf dem Prinzip der Passivierung der GaAs-Oberfläche mit Schwefel. Die Präparationsschritte gliedern sich entsprechend:

- 1.) 10 min in Ethanol bei 40 °C im Ultraschallbad, dann 5 min spülen in H₂O
- 2.) 3 min in NH₄OH(20%):H₂O₂(30%):H₂O = 1:1:5 bei RT, dann 5 min spülen in H₂O
- 3.) 30 min in (NH₄)₂S bei 60 °C, dann 10 s spülen in H₂O
- 4.) mit reinem Stickstoff trockenblasen, auf den Probenträger montieren, im Transportbehälter zum IS bringen und ins UHV einschleusen.

Wie bei der vorigen Methode wird zunächst das Substrat gereinigt, bevor im zweiten Schritt das natürliche Oxid mit Ammoniumhydroxid entfernt und die GaAs(100)-Oberfläche langsam geätzt wird [165]. Danach wird die saubere Oberfläche mit Ammoniumsulfid behandelt, was zu einer passivierenden, mehrere Monolagen dicken Schwefelbedeckung führt. Diese verhindert eine direkte Sauerstoffoxidierung der GaAs(100)-Oberfläche beim Transport an Luft [166]. Anschließendes Ausheizen im UHV über 575 °C führt zu einer schwefelterminierten (2x1)-GaAs(100) Oberfläche auf der sich kein Sauerstoff mehr nachweisen läßt; ab 600 °C desorbiert dann auch der Schwefel und hinterläßt eine galliumreiche Oberfläche [167]. Neben schwefelterminierten (2x1)-GaAs(100)-Oberflächen wurden auch (6x2)-Oberflächen gefunden [168].

4.6 Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung der Experimente dieser Arbeit wird durch zwei grundlegende Prozesse bestimmt. Diese sind zum einen die Herstellung bzw. Präparation der Schichten mittels MBE und zum anderen deren Charakterisierung mit in-situ Methoden, wie PES und LEED. Im folgenden wird der Herstellungsprozeß der CuInS_2 -Schichten anhand von Abbildung 4.21 näher beschrieben.

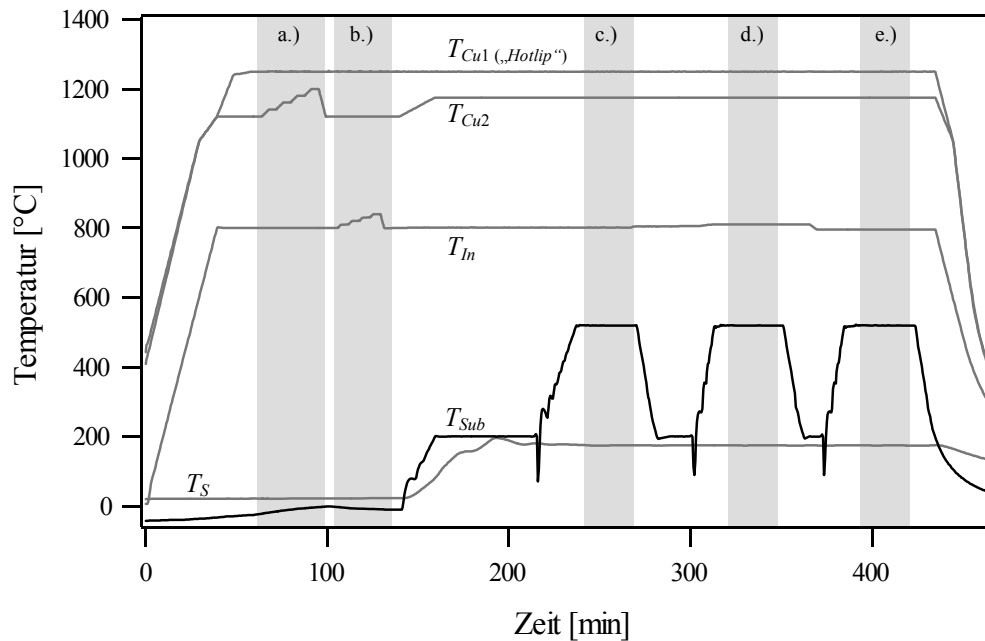


Abbildung 4.21: Temperaturverlauf der am Herstellungsprozeß epitaktischer CuInS_2 -Schichten beteiligten Heizelemente (Beschreibung siehe im Text).

Es ist der zeitliche Verlauf der über den Steuerrechner erfaßten Temperaturen der Kupferquelle (T_{Cu1} , T_{Cu2}), der Indiumquelle (T_{In}), der Schwefelquelle (T_S) und der Substratheizung (T_{Sub}) während eines typischen Herstellungsprozesses zu sehen. Bevor die Metallquellen mit maximal 30 °C/min hochgefahren werden, wird die MBE-Anlage mit flüssigem Stickstoff auf -196 °C (77 K) eingekühlt. Dadurch wird die thermische Belastung des Systems gering gehalten. Nachdem die Kupfer- und die Indiumquellen dann ihre Temperaturniveaus erreicht haben, wird mit Hilfe der μ -Quarz-Waage deren Flußrate bestimmt (Bereiche a.) und b.)). Erst jetzt wird die Schwefelquelle eingeschaltet, der Substrathalter vorgeheizt und es werden die Temperatursollwerte der Kupfer- und Indiumquellen für nahstöchiometrische Wachstumsbedingungen neu vorgegeben. Aufgrund des niedrigen Temperaturniveaus der Schwefelquelle mit $T_S \approx 170$ °C (443 K) läßt sich diese nur über sehr lange Zeitkonstanten regeln und erreicht erst nach etwa einer Stunde einen stabilen Zustand. Während dessen erfolgt die naßchemische Präparation der drei Substrate, die nach dem letzten

Behandlungsschritt so schnell wie möglich ins UHV eingeschleust werden. In der Regel wird dann etwa 20 min später eines der Substrate über Transferstangen auf den heizbaren Manipulator in der MBE-Kammer geschoben und innerhalb von 15 min auf Wachstumstemperatur hochgeheizt. Zwischenzeitlich wird das Substrat auf die Quellen gerichtet und der Laserstrahl für Reflexions- und Streulichtmessungen justiert. Nachdem alles vorbereitet und die Substrattemperatur stabil ist, beginnt der eigentliche Bedampfungsvorgang nach Öffnen der Shutter in der Reihenfolge Schwefel, Indium und Kupfer (innerhalb von 3 Sekunden). Während des Wachstums (Bereiche c.), d.) und e.)) liegt der Hintergrunddruck in der Kammer im Bereich von bei $P = 2.0 \cdot 10^{-5}$ hPa und entspricht hauptsächlich dem Schwefelpartialdruck P_S . Es zeigt sich jedoch, daß selbst bei diesen hohen Drücken die mittlere freie Weglänge aller beteiligter Spezies im Bereich von mehreren Metern liegt. Es ist also zu erwarten, daß sich kaum Zwischenprodukte in der Gasphase bilden und der Einbau der Elemente in den Festkörper direkt an der Oberfläche der aufwachsenden Schicht stattfindet. Dabei liegen die Wachstumsraten bei $G \approx 1.0$ Å/s. Nachdem die Filmbildung durch Schließen der Shutter (Kupfer, Indium und Schwefel) beendet wird, verbleibt das bedampfte Substrat bei einem Hintergrunddruck von $P \approx 7.0 \cdot 10^{-6}$ hPa für etwa 5 min in der MBE-Kammer und wird auf etwa 200 °C (473 K) abgekühlt. Danach wird es außerhalb der MBE-Kammer im UHV zwischengelagert. Das nächste Substrat kann dann bei Variation eines beliebigen Parameters unter sonst gleichen Bedingungen bedampft werden. In Abbildung 4.21 beispielsweise wurde die Indiumtemperatur um jeweils 5 °C (5 K) variiert. Anschließend, nachdem alle Substrate bedampft wurden, können die Schichten der Reihe nach in der Oberflächenanalytik-Einheit des IS mittels PES und LEED untersucht werden. Der Vorteil bei der Bedampfung von drei aufeinander folgenden Substraten liegt auf der Hand: Die Wachstumsbedingungen aller drei Schichten sind weitgehend vergleichbar und die Auswirkungen der Variation eines Parameters lassen sich deutlicher zuordnen.

5 Initielles Wachstum von CuInS_2 auf $\text{Si}(111)$

Dieses Kapitel behandelt das initiale Wachstum epitaktischer CuInS_2 -Schichten auf wasserstoffterminiertem $\text{Si}(111)$ -Substrat. Dazu wird im ersten Kapitel das bedampfte Substrat mittels PES- und LEED-Methoden untersucht, sowie der $\text{Si}(111)/\text{CuInS}_2$ -Heteroübergang charakterisiert. Im nachfolgenden Kapitel wird dann der Einfluß von Natrium auf den initiiellen Wachstumsprozeß von CuInS_2 auf Si behandelt und die Ergebnisse mit denen aus dem vorigen Kapitel verglichen.

5.1 CuInS_2 auf wasserstoffterminierten $\text{Si}(111)$

Die Behandlung des initiiellen Wachstums von CuInS_2 auf $\text{Si}(111)$ ist von besonderer Bedeutung, da die Qualität der aufgetragenen Schichten maßgeblich durch den Wachstumsprozeß in der Anfangsphase beeinflusst wird. Dabei spielt die Beschaffenheit der Substrate ebenso eine wichtige Rolle, wie das mögliche Auftreten von Grenzflächenreaktionen, Sekundärphasen oder Interdiffusionsprozessen. Es wird daher zunächst die naßchemisch präparierte $\text{Si}(111):\text{H}$ Oberfläche vorgestellt und danach der Einfluß von Schwefel auf das H-terminierte Si-Substrat behandelt. Dieses, der Schwefelatmosphäre ausgesetzte $\text{Si}(111)(1\times 1):\text{H}$ Substrat stellt prozeßbedingt die Ausgangsbasis für die Heteroepitaxie-Experimente dar. Im Anschluß daran wird der eigentliche Epitaxieprozeß schrittweise mittels PES- und LEED-Methoden untersucht und die Bandanpassung zwischen $\text{Si}(111)$ und CuInS_2 bestimmt.

5.1.1 Charakterisierung der $\text{Si}(111):\text{H}$ Oberfläche

Nach dem letzten naßchemischen Behandlungsschritt wurden die Silizium-Substrate so schnell wie möglich in das IS eingeschleust und anschließend mittels UPS/XPS, LEED und STM untersucht. Abbildung 5.2 zeigt HeI und HeII angeregte UP-Valenzbandspektren eines p- $\text{Si}(111):\text{H}$ Substrates (S2) mit 4° Fehlorientierung in $[11\bar{2}]$ -Richtung. Im HeI-Spektrum sind deutlich Strukturen bei 1.4 eV, 3.6 eV und 7.2 eV zu sehen, die Si 3p bzw. Si 3s Volumenzuständen zugeordnet werden können [169]. Des weiteren lassen sich bei 5.0 eV und 6.1 eV schwach ausgeprägte Signale erkennen, welche sich auf Si-H Bindungen [170] und Si-OH Bindungen [171, 172] zurückführen lassen. Im HeII-Spektrum ist zusätzlich ein schwacher Peak bei 9.8 eV zu sehen, der zu einem Si 3s Volumenzustand gehört [169]. Es muß angemerkt werden, daß die Si 3p Strukturen im valenzbandkantennahen Bereich aufgrund der 4° -Fehlorientierung deutlich aufgeweitet sind.

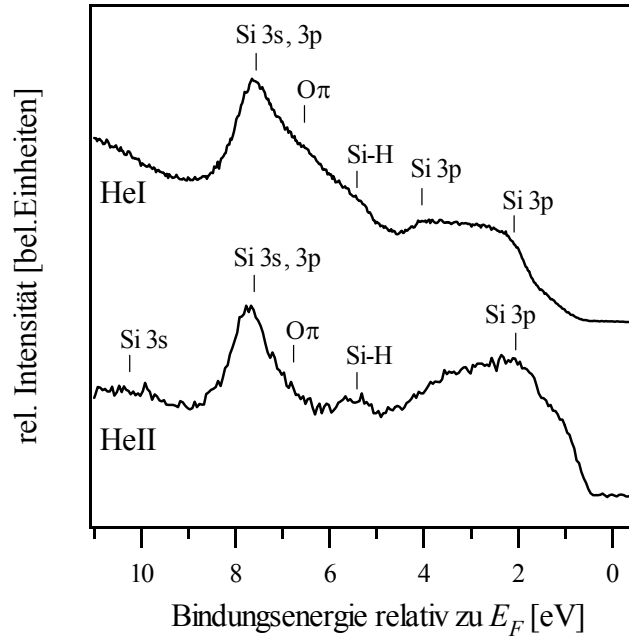


Abbildung 5.1: UP-Spektren des Valenzbandbereiches einer naßchemische präparierten p-Si(111):H Oberfläche mit 4° Miscut in Normalemission.

Das Valenzbandmaximum kann durch lineare Extrapolation der Valenzbandkante im HeII-Spektrum ermittelt werden und hat einen Wert von $E_{VBM, Surf} = 0.48 \pm 0.1$ eV. Aus der Lage des Fermi-niveaus im Inneren des Halbleiters folgt mit Hilfe von Gleichung (5.1) bei einer Dotierkonzentration von $N_A = 5.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (Bohr) und einer effektiven Zustandsdichte im Valenzband von $N_V = 1.04 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ für Silizium ein Valenzbandabstand von $E_{VBM, Bulk} = 0.08$ eV [74]. Daraus ergibt sich eine Oberflächenbandverbiegung von $e\Delta V_{bb} = E_{VBM, Bulk} - E_{VBM, Surf} = -0.4 \pm 0.1$ eV.

$$E_F - E_V = kT \cdot \ln\left(\frac{N_V}{N_A}\right) \quad (5.1)$$

Als Ursache für diesen Effekt können Oberflächendefekte angenommen werden, die das Fermi-niveau pinnen. Die energetische Lage E_D des zugehörigen Defektniveaus liegt demnach $E_D = 0.48$ eV über der Valenzbandkante. Des weiteren kann aus dem Einsatz der Sekundärkante im HeI-Spektrum mit Hilfe von Gleichungen 4.22 und 4.23 die Austrittsarbeit $\phi = 4.72 \pm 0.1$ eV und die Elektronenaffinität von $\chi = 4.08 \pm 0.1$ eV bestimmt werden. Der letztgenannte Wert stellt im Rahmen der Meßgenauigkeit eine gute Übereinstimmung mit dem Literaturwert von $\chi = 4.05$ eV [74] dar.

Weiter kann mit Hilfe von Gleichung 5.2 die äquivalente Ladungsträgerkonzentration ermittelt werden, die eine Bandverbiegung $e\Delta V_{bb} = -0.4$ eV im Inneren des Halbleiters verursacht.

$$|Q_{SS}| = \sqrt{2\epsilon\epsilon_0 N_A e \cdot |\Delta V_{bb}|} \quad (5.2)$$

Es folgt mit $\epsilon_{Si} = 11.9$ [74] ein Wert von $Q_{SS} \approx 1.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, d.h. es reichen mindestens Q_{SS} Ladungen aus, um eine Bandverbiegung von $e\Delta V_{bb} = -0.4$ eV zu erzeugen. Bei einer Si(111) Oberflächendichte $N_{Si(111)} = 7.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ bedeutet dies, daß etwa jedes 500ste Si-Oberflächenatom mit einem vollständig ionisierbaren Defekt belegt sein muß. Dies entspricht einer minimalen Bedeckung von etwa 2×10^{-3} ML. Dagegen ergibt die Auswertung der Si 2p, O 1s und C 1s XPS-Signale nach [173] eine deutlich höhere Restkontamination von $\Theta < 0.3$ ML. Hierbei muß jedoch berücksichtigt werden, daß neben elektrisch aktiven Oberflächendefekten auch physisorbierte oder elektrisch inaktive, chemisorbierte Spezies mit erfaßt werden.

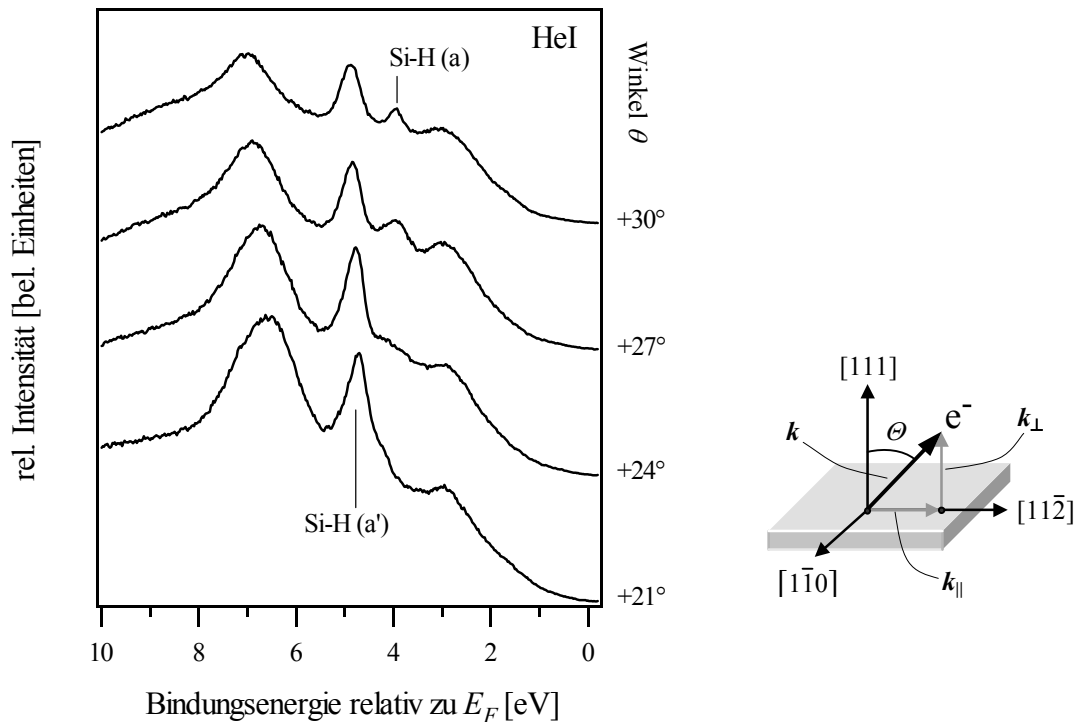


Abbildung 5.2: HeI-Spektren im Valenzbandbereich einer naßchemische präparierten Si(111):H Oberfläche bei unterschiedlichen Winkeln θ aufgenommen (siehe Grafik rechts).

Es erscheint jedoch fraglich, ob die Restkontamination tatsächlich so hoch ist. So zeigen Messungen von Miyazaki an p-Si(111)(1x1):H Oberflächen mit $\Theta < 0.01$ ML eine Bandverbiegung von $e\Delta V_{bb} = -0.37$ eV bei einer Lage der Si $2p^{3/2}$ Linie von $E_B = 99.14 \pm 0.06$ eV [174]. Diese Meßwerte stimmen mit den in dieser Arbeit vorgestellten nahezu überein. Anhand von Thermodesorptionsexperimenten kann nachgewiesen werden, daß die Wasserstoffterminierung zu einer Absättigung der Dotieratome an der Substratoberfläche führt und somit das Fermi-niveau an der Oberfläche in Richtung der Bandlückenmitte verschiebt. Einen weiteren Hinweis auf eine gute Wasserstoffterminierung geben HeI-Spektren der Si(111)(1x1):H Oberfläche in Abbildung 5.2, die in $[11\bar{2}]$ -Richtung um verschiedene Winkel θ gekippt wurden. Damit kann der zur Oberfläche parallel ausgerichtet $k_{||}$ -Vektor in der Oberflächen-Brioullin-Zone vom Γ -Punkt zum M-Punkt durchgefahen werden. Neben den schon genannten Strukturen ist im unteren Winkelbereich von 21° bis 24° eine scharfe Linie bei 4.7 eV zu erkennen, die zu höheren Winkeln hin um eine weitere Linie bei 3.9 eV ergänzt wird. Diese Linien werden von Wasserstoff induzierten Oberflächenzuständen verursacht, die am Rand der Oberflächen Brioullin-Zone, d.h. an den Symmetriepunkten K und M in einer Tasche der in die Oberflächen-Brioullin-Zone projizierten Silizium-Volumenbandstruktur liegen.

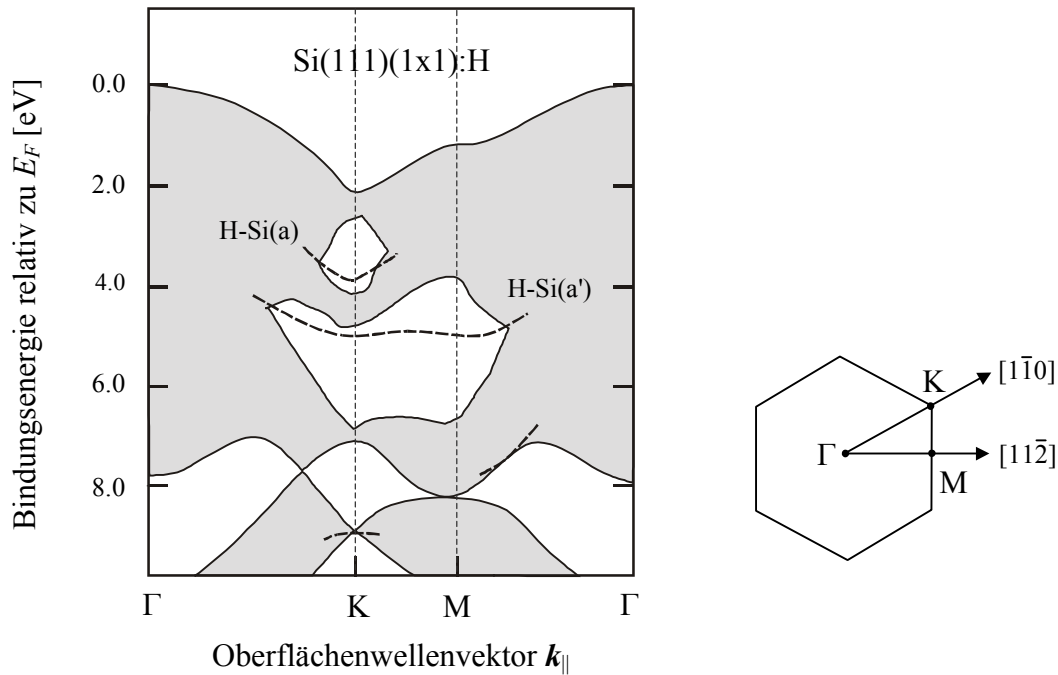


Abbildung 5.3: Berechnete Oberflächenbandstruktur der Si(111)(1x1):H Oberfläche nach Pandey [175]. Grau unterlegt ist die auf die Oberfläche projizierte Volumenbandstruktur in der die schwach dispergierenden H-Si Bänder liegen.

In Abbildung 5.3 ist die theoretische, mit Hilfe eines semiempirischen „tight-binding“-Ansatzes gewonnene Oberflächenbandstruktur der Si(111) (1x1):H Oberfläche dargestellt [175]. Es wird ersichtlich, daß am M-Punkt ein Oberflächenzustand bei 4.93 eV (H-Si(a')) und am K-Punkt Zustände bei 3.88 eV (H-Si(a)), 5.02 eV (H-Si(a')) und 8.83 eV liegen. Obwohl der Winkel Θ nur in Γ -M-Richtung variiert wird, ist deutlich die zum K-Punkt gehörende H-Si(a)-Linie in den obersten beiden Spektren von Abbildung 5.2 zu sehen. Die Ursache dafür liegt in der hohen Winkelakzeptanz des Analysators von $\pm 15^\circ$ begründet. Für die zur Oberfläche parallele Impulskomponente k_{\parallel} gilt bei gegebener kinetischer Energie des emittierten Elektrons:

$$k_{\parallel} = \sin \Theta \cdot k = \sin \Theta \cdot \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} \cdot E_{kin}} \quad (5.3)$$

d.h. bei einer Bindungsenergie von $E_B \approx 4$ eV für den detektierten Si-H(a) Zustand ist $k_{\parallel} = 1.06 \text{ \AA}^{-1}$. Die Abstände Γ -M, Γ -K und M-K lassen sich dagegen mit der Si(111)-Oberflächengitterkonstanten $a_{\text{Si}(111),\text{Surf}} = 3.84 \text{ \AA}$ zu 0.81, 0.94 und 0.47 \AA^{-1} bestimmen. Daraus folgt erstens, daß bei einer Kippung der Si(111) Oberfläche um $\Theta = 30^\circ$ in $[11\bar{2}]$ -Richtung der k_{\parallel} -Vektor im Bereich des M-Punktes liegt und zweitens, daß bei einer Winkelakzeptanz des Analysators von $\pm 15^\circ$ der maximale Abstand in $[1\bar{1}0]$ -Richtung bei 0.55 \AA^{-1} liegt, d.h. am M-Punkt werden auch Elektronen aus Zuständen des K-Punktes detektiert. Bei genauerer Betrachtung erkennt man sogar, daß die Bindungsenergie der Si-H(a')-Linie mit zunehmendem Winkel von $E_B = 4.7$ eV zu 4.85 eV entsprechend der schwachen Dispersion am M-Punkt zunimmt. Die gute Übereinstimmung der gemessenen Werte mit denen aus der Literatur [170, 176] legt den Schluß nahe, daß die Wasserstoffterminierung des vorgestellten Substrates sehr gut ist. Dies wird durch die STM-Aufnahme in Abbildung 5.4 bestätigt.

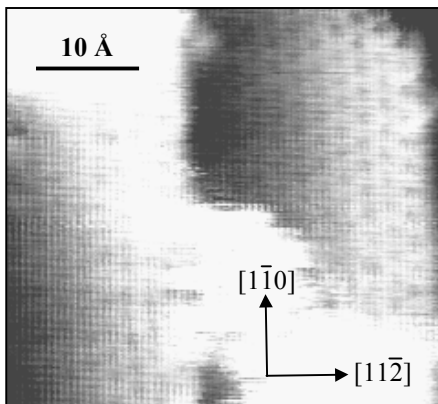


Abbildung 5.4: STM-Aufnahme der p-Si(111) (1x1):H Oberfläche in atomarer Auflösung.

Es ist deutlich die 6-zählige Symmetrie der obersten Atomlage des Si(111)-Substrates zu erkennen. Des weiteren sind zwei Stufenkanten im Abstand von etwa 30 \AA zu sehen. Dies deutet auf eine etwas höhere Fehlorientierung als 4° hin. Ebenso zeigen die LEED-Aufnahmen des Substrates in

Abbildung 5.5 das Bild einer wohl geordneten (1x1)-Oberfläche mit hohem Kontrast und scharfen Spots.

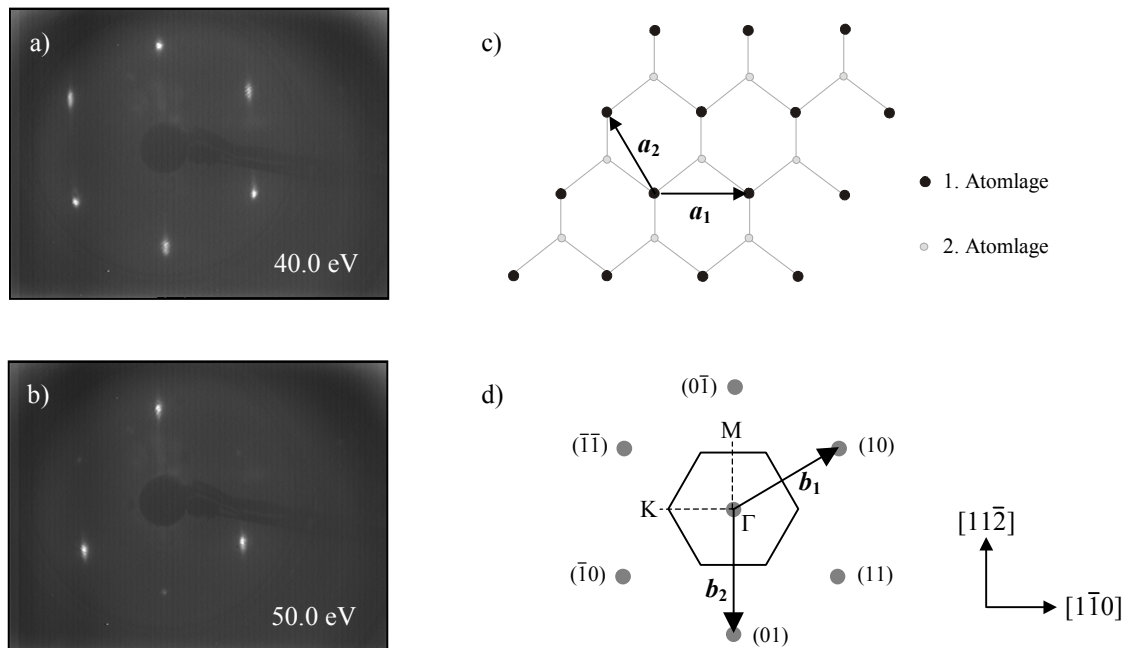


Abbildung 5.5: LEED-Aufnahmen der p-Si(111):H Oberfläche bei a) 40 eV und b) 50 eV kinetischer Energie der einfallenden Elektronen. In c) sind die beiden ersten Atomlagen der realen Si(111)-Oberfläche dargestellt und in d) ist das reziproke Oberflächengitter mit der ersten Brioullin-Zone zu sehen.

In Abbildung 5.5 a) ist bei 40 eV die 6-zählige Symmetrie der obersten Atomlage deutlich zu sehen, wogegen bei 50 eV die (10)-, (01)- und $(\bar{1}\bar{1})$ -Spots durch Interferenzerscheinungen mit den darunter liegenden Atomlagen vollständig ausgelöscht werden (Abbildung 5.5 b)). Es dominiert die 3-zählige Volumensymmetrie in $[111]$ -Richtung (Raumgruppe $Fd3m$). Des weiteren erkennt man, daß ein Teil der Spots in $[11\bar{2}]$ -Richtung verzerrt ist. Dies läßt sich mit der 4°-Fehlorientierung des Substrates erklären, die eine mittlere Stufenbreite von etwa 45 Å zur Folge hat und somit zu einer Aufweitung führt, die etwa 15 % des Abstandes zweier benachbarter Spots entspricht.

Zusammenfassung:

Die naßchemische Präparation von fehlorientierten Si(111)-Substraten nach der in Kapitel 4 vorgeschlagenen Methode eignet sich zur Herstellung von Si(111)(1x1):H Oberflächen mit sehr geringen Defektdichten von $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Diese, im Vergleich zu Substraten ohne Fehlorientierung etwas höhere Defektdichte [158] ist auf die erhöhte Anzahl an Stufenkanten zurückzuführen, die über Dihydride abgesättigt werden und sich daher weniger stabil gegenüber Oxidation erweisen.

5.1.2 Schwefeladsorption auf Si(111)(1x1):H

Bevor der eigentliche Wachstumsprozeß beginnt, ist das Substrat der Schwefelatmosphäre in der MBE-Kammer für etwa 15 min (Justierung und Heizphase) ausgesetzt. Es ist deshalb wichtig, den Einfluß der Schwefelexposition auf das Substrat zu untersuchen, um die tatsächlichen Startbedingungen für den Epitaxieprozeß in Erfahrung zu bringen. In Abbildung 5.6 sind HeI-Spektren dargestellt, die die Si(111)(1x1):H Oberfläche vor und nach Schwefelexposition in Normalemission zeigen. Dabei wurde das im vorigen Unterkapitel vorgestellte Si(111)(1x1):H Substrat unter normalen Betriebsbedingungen, d.h. bei eingekühlter Kammer und heißen Quellen eingeschleust und innerhalb von 10 min auf eine Temperatur von 520 °C gebracht. Im Anschluß daran wurde die Probe für etwa 30 s auf dieser Temperatur gehalten und dann innerhalb von 10 min auf 200 °C abgekühlt, um aus der MBE-Kammer gefahren zu werden. Während des gesamten Prozesses blieben die Shutter der Quellen geschlossen, d.h. das Substrat war für etwa 20 min dem Schwefel-hintergrunddruck von etwa 1.0×10^{-6} hPa ausgesetzt.

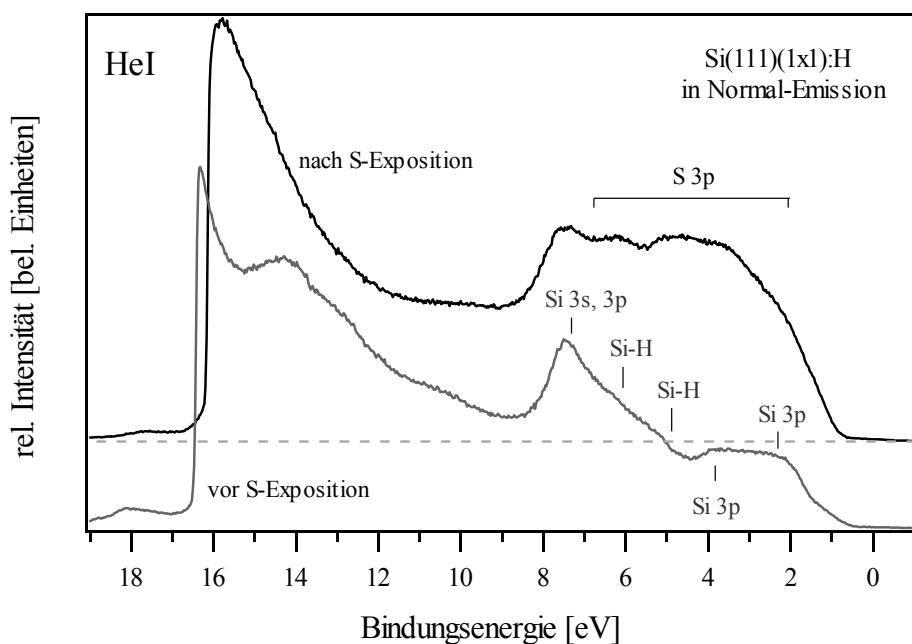


Abbildung 5.6: HeI-Spektren der Si(111)(1x1):H Oberfläche vor und nach Schwefel-exposition in Normalemission.

Das Spektrum in Abbildung 5.6 zeigt, daß das der Schwefelatmosphäre ausgesetzte wasserstoff-terminierte Siliziumsubstrat im Bereich von 1,5 eV bis 6,5 eV zusätzliche, breite Strukturen aufweist, die S 3p Zuständen zugeordnet werden können [44]. Des weiteren ist die Sekundärelektronenkante zu kleineren Bindungsenergie hin verschoben. Die Auswertung des HeI Spektrums ergibt ein Valenzbandmaximum von $E_{VBM, Surf} = 0.72 \pm 0.1$ eV und eine Austrittsarbeit von $\phi = 5.02$

± 0.1 eV. Aufgrund der Verschiebung der Si 2p Linie um 0.22 eV zu höheren Bindungsenergien, läßt sich die Zunahme des Valenzbandabstandes einer stärkeren Bandverbiegung von $e\Delta V_{bb} = -0.64$ eV zuordnen. Die weitere Auswertung ergibt einen Oberflächendipol von $\Delta\delta = 0.54 \pm 0.1$ eV. Dieser läßt sich anhand der Elektronegativitäten der beteiligten Spezies Si, S, und H erklären, wobei vorausgesetzt werden kann, daß Wasserstoff ab etwa 400 °C von der Si(111)-Oberfläche desorbiert [177] und durch Schwefel ersetzt wird. Unter der Annahme kapazitiver Grenzflächenschichten läßt sich der Oberflächendipol in einfachster Näherung durch folgende Gleichung beschreiben. Es gilt:

$$V = \frac{q \cdot d}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \quad (5.4)$$

Damit läßt sich der Spannungsabfall V zwischen zwei elektrisch getrennten Platten im Abstand d ermitteln, sofern die Flächenladungsdichte q und die dielektrische Konstante ε des dazwischen liegenden Materials bekannt ist. Auf atomarer bzw. molekularer Ebene kann die Flächenladungsdichte q mit Hilfe der Elektronegativitäten nach Sanderson abgeschätzt werden [178]. Für die Elektronegativität S_m eines Moleküls gilt:

$$S_m = \left(\prod_{i=1}^n S_i \right)^{1/n} \quad (5.5)$$

wobei S_i die Elektronegativität des i -ten Atoms in einem Molekül bestehend aus n Atomen darstellt. Weiter ist der Ladungstransfer zwischen dem i -ten Atom und dem Restmolekül gegeben durch

$$\rho_i = (S_m - S_i) / \Delta S_i \quad (5.6)$$

mit ΔS_i als elementspezifischem Normalisierungsfaktor [179]. In Tabelle 5.1 sind die Werte von S_i , ΔS_i , und ihrer kovalenten Radien r_c für die in dieser Arbeit relevanten Elemente aufgelistet.

Element	H	Si	S	Cu	In
S_i	2.592	2.138	2.957	2.033	2.138
ΔS_i	2.528	2.296	2.700	2.239	2.296
r_c [Å]	0.32	1.17	1.05	1.33	1.46

Tabelle 5.1: Elektronegativitäten S_i , Normalisierungsfaktoren ΔS_i und kovalente Radien r_c für die in dieser Arbeit relevanten Elemente nach Sanderson [180].

Damit läßt sich die Grenzflächendipoländerung ΔV zwischen einer Si-H- und einer Si-S-Grenzfläche unter der Annahme berechnen, daß Schwefelatome direkt den Wasserstoff ersetzen und auf der Si(111)-Oberfläche chemisorbiert werden. Es folgt unter Verwendung der statischen Dielektrizitätskonstante von Silizium $\epsilon_{Si} = 11.9$ [74] und den entsprechenden Bindungsabständen $d_{Si-H} = r_c^{Si} + r_c^H$ und $d_{Si-S} = r_c^{Si} + r_c^S$ ein Wert von $\Delta V = -0.26$ V. Dieser Wert ist im Vergleich zum experimentell gemessenen Wert $\Delta V = -0.54$ eV zu klein. Die Vermutung liegt nahe, daß die statische Dielektrizitätskonstante von Silizium nicht zur Beschreibung der SiS_x -Grenzfläche geeignet ist und ihr Wert zu hoch ist. Dies wird bestätigt durch den Vergleich mit statischen Dielektrizitätskonstanten anderer Si-Verbindungen, wie z.B. SiO und SiO₂ mit $\epsilon_{SiO} \approx \epsilon_{SiO_2} \approx 4.0$ [181].

Nimmt man den gemessenen Wert von $\Delta V = -0.54$ V und bestimmt daraus die statische Dielektrizitätskonstante der SiS_x -Grenzfläche, so erhält man $\epsilon_{SiS_x} \approx 7.2$. Die Ermittlung dieser Größe setzt jedoch voraus, daß die bisher gemachten Annahmen und Zahlenwerte zutreffen und weiterhin $\epsilon_{SiH} = \epsilon_{Si} = 11.9$ angenommen wird. Daraus ergibt sich mit Gleichung 5.4 und mit $\epsilon_{SiS_x} = 7.2$ eine Oberflächenzustandsdichte von $Q = q/e = 9.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Dieser Wert liegt jedoch deutlich über dem aus der gemessenen Bandverbiegung ermittelten Wert $Q_{SS} = 2.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, d.h. das Fermi-niveau wird durch S-induzierte Zustände, die 0.72 eV oberhalb der Si-Valenzbandkante liegen gepinnt. In Abbildung 5.7 ist die energetische Situation der Grenzfläche im Banddiagramm entsprechend dargestellt.

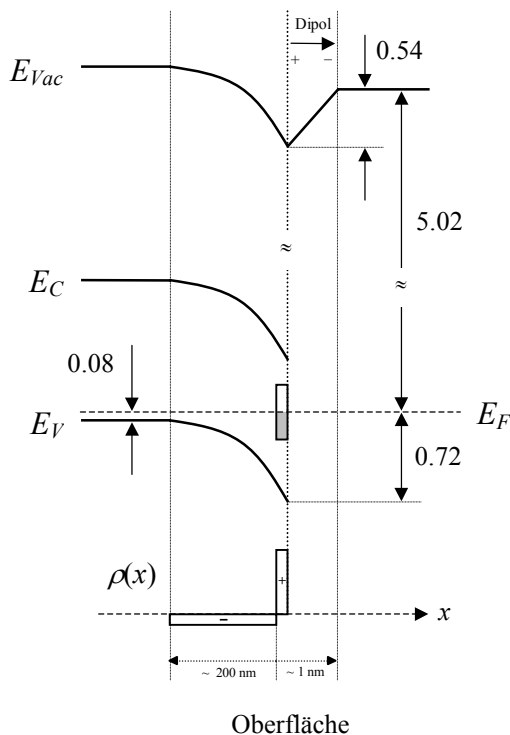


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung der energetischen Situation der Si(111)(1x1):S Oberfläche nach der Schwefelexposition. Alle Einheiten sind in [eV] angegeben. Zusätzlich ist zur Anschauung die Ladungsverteilung $\rho(x)$ im Halbleiter eingezeichnet.

Weiter ist auf den LEED-Bildern in Abbildung 5.8 zu erkennen, daß der Kontrast nach der Schwefelexposition deutlich schlechter wird. Dies deutet möglicherweise auf eine erhöhte Unordnung der Oberfläche hin.

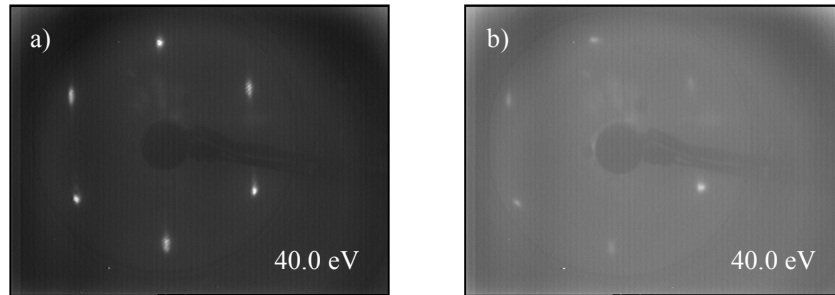


Abbildung 5.8: LEED-Aufnahmen der Si(111)(1x1):H Oberfläche (a) und der bei 520 °C dem Schwefel-Hintergrunddruck ausgesetzten Si(111)(1x1) Oberfläche (b).

In Abbildung 5.9 sind die XP-Spektren der Si 2p Linien des Si(111)(1x1):H Substrates vor und nach der Schwefelexposition zu sehen. Aufgrund der begrenzten Auflösung (MgK_{α}) lassen sich die Si 2p^{1/2} und Si 2p^{3/2} Komponenten mit ihrer Spin-Bahn-Aufspaltung von $\Delta E_{SO} = 0.61$ eV [182] nicht trennen. Daher müssen bei der Auswertung gleichzeitig zwei sich überlagernde Linien (Dublett) angepaßt werden. Die Lage der Si 2p^{3/2}-Komponente ergibt für das Si(111):H Substrat einen Wert von $E_B = 99.09 \pm 0.02$ eV und für Si(111):S einen Wert von $E_B = 99.31 \pm 0.02$ eV. Des weiteren ist die Differenz der beiden Spektren und der Si 2p⁺-Fit eingezeichnet, der nach folgendem Verfahren ermittelt wurde. Im ersten Schritt erfolgte die Anpassung des Si 2p Linie der Si(111):H-Oberfläche durch einen Mehrlinien-Fit. Dieser wurde dann für die Anpassung des Si 2p Peaks des schwefelexponierten Substrats übernommen und um ein zusätzliches Liniendublett bei höheren Bindungsenergien ergänzt. Die Anpassung erfolgte unter Beibehaltung aller Parameter der ursprünglichen Si 2p Linie bis auf die Werte für die Bindungsenergie und die Linienintensität der Si 2p⁰-Komponente. Die nach diesem Verfahren zusätzlich angepaßte Doppellinie gibt somit den Anteil an Photoelektronen aus Zuständen wieder, die durch die Adsorption von Schwefel beeinflusst werden. Das Ergebnis ist ein um $\Delta E_B = 0.87 \pm 0.04$ eV verschobenes Si 2p⁺-Dublett mit einer Halbwertsbreite von $\Delta E_{FWHM} = 0.97 \pm 0.04$ eV. Zum Vergleich sind in Abbildung 5.9 zusätzlich die schwefelinduzierten Oxidationsstufen nach Weser [119] eingetragen. Danach ändert sich die Lage der Si 2p⁺-Komponente pro Si-S Bindung um jeweils 0.62 eV zu höheren Bindungsenergien. Dies bedeutet bei einer 4-fachen Koordination des Siliziumatoms eine maximale Verschiebung von 2.48 eV. Der aus der Anpassung ermittelte Wert der Si 2p⁺-Komponente läßt darauf schließen, daß die Si-Atome der Oberfläche vor allem in den Oxidationszuständen 1+ und 2+ vorliegen. Daraus kann

geschlossen werden, daß die Si-Atome in der Stufenfläche einfach durch S-Atome abgesättigt werden, wogegen an Stufenkanten eine zweifache Absättigung vorliegt. Es sei angemerkt, daß die Verwendung mehrerer Dubletts entsprechend den unterschiedlichen Oxidationsstufen kein brauchbares Ergebnis lieferte. Des weiteren kann mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden, daß Schwefel in das Siliziummaterial eindringt. Dies läßt sich durch das Fehlen höherer Oxidationsstufen und die unveränderte Spotgröße in Abbildung 5.8 b) begründen. Die S 2p Linie dagegen liegt bei $E_B = 162.12 \pm 0.02$ eV und hat eine Halbwertsbreite $\Delta E_{FWHM} = 0.81 \pm 0.04$ eV.

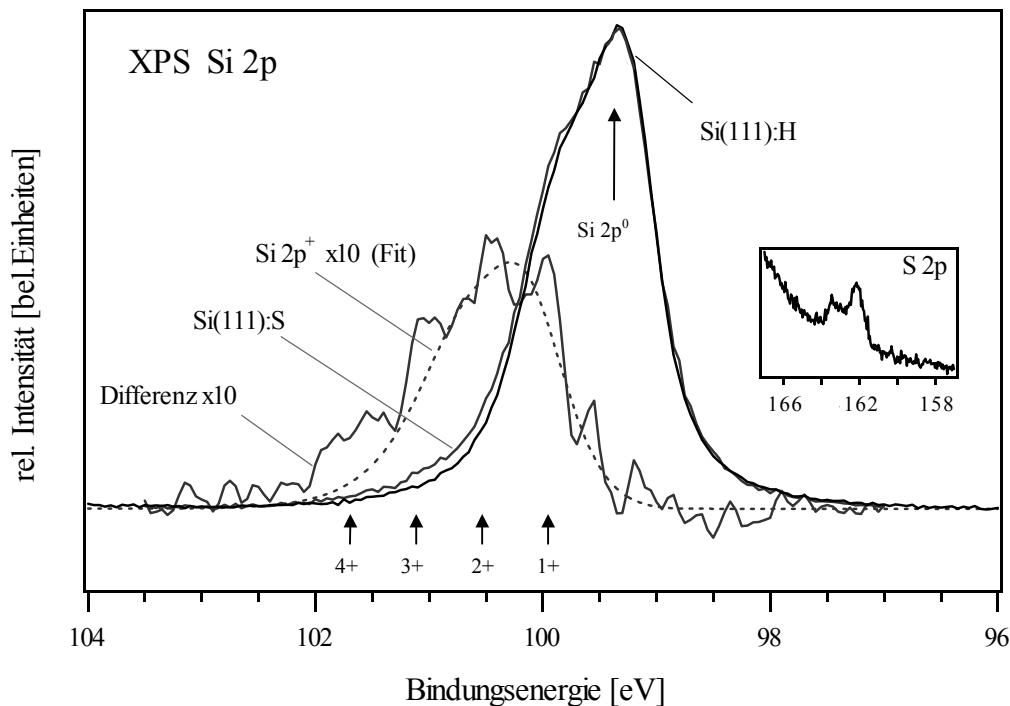


Abbildung 5.9: XP-Spektren der Si 2p Rumpfniveaus vor und nach der Schwefel-exposition. Das Spektrum der Si(111):S Oberfläche ist dabei um 0.22 eV zu niederen Bindungsenergien verschoben und auf die Intensität der unverschobenen Linie normiert. Neben der Differenz der beiden Si 2p Peaks ist zusätzlich die aus einem Mehrlinien-Fit gewonnene Dublettkomponente der Si 2p⁺ Linie des Si(111):S Substrates eingezeichnet. Außerdem sind die schwefelinduzierten Oxidationszustände 1+ bis 4+ nach Weser [119] angegeben.

Die weitere Auswertung der Intensitäten der Si 2p- bzw. S 2p-Linien ergibt unter der Annahme einer homogenen SiS_x-Schicht mit den in Kapitel 4 genannten Sensitivitätsfaktoren und unter Verwendung von Gleichung 4.28 eine Schwefel-Konzentration $C_S = 0.44 \pm 0.05$. Dies entspricht einer Oberflächenzusammensetzung SiS_{0.8±0.15}. Des weiteren läßt sich die Dicke d der Schicht mit Hilfe von Gleichung 4.32 aus den Intensitäten $I_D = I_D(\text{Si } 2p^+)$ und $I_S = I_S(\text{Si } 2p)$ berechnen. Der

Faktor I_S^∞/I_D^∞ kann dabei mit Hilfe von Gleichung 4.27 als $I_S^\infty/I_D^\infty = (n_S^\infty \lambda_S^\infty)/(n_D^\infty \lambda_D^\infty)$ geschrieben werden, wobei die Größen f , σ , Θ , y , A und T aufgrund der geringen Bindungsenergiedifferenz beider Linien oder aufgrund der selben Meßgeometrie gekürzt werden können. Geht man weiter von einer gemeinsamen mittleren freien Weglänge $\lambda_{Si} \approx \lambda_{SiS_{0.8}}$ aus, dann folgt $I_S^\infty/I_D^\infty \approx n_S^\infty/n_D^\infty$. Unter der Annahme pseudomorphen Wachstums läßt sich nun der Faktor I_S^∞/I_D^∞ entsprechend $I_S^\infty/I_D^\infty \approx 1/C_{Si} = 1/(1 - C_S) = 1.78 \pm 0.15$ abschätzen. Mit $\lambda_{Si} = 2.3 \pm 0.5$ nm [183] folgt daraus eine Schichtdicke $d_{SiS} = 2.5 \pm 0.8$ Å.

Zusammenfassung:

Es zeigt sich, daß Schwefel bei 520 °C auf der Si(111)(1x1):H Oberfläche chemisorbiert wird. Dabei wird Wasserstoff verdrängt und es resultiert eine fast vollständig sulfurisierte, unregelmäßig geordnete Si(111):S Oberfläche. Die Auswertung der XPS-Daten ergibt eine Oberfläche mit der Zusammensetzung $SiS_{0.8 \pm 0.15}$ und der Dicke $d_{SiS} = 2.5 \pm 0.8$ Å. Dies entspricht einer Schwefelbedeckung von $\Theta = 0.8 \pm 0.2$ ML. Des weiteren folgt aus den Ergebnissen der UPS/XPS-Messungen ein Oberflächendipol von $\Delta\delta = 0.54 \pm 0.1$ eV. Ferner kann gezeigt werden, daß das Fermi-niveau 0.72 eV oberhalb der Si-Valenzbandkante gepinnt ist. Dies hat eine Bandverbiegung von $e\Delta V_{bb} = -0.64$ eV zur Folge. Theoretische Berechnungen zum Oberflächendipol im Rahmen eines einfachen Plattenkondensatormodells ergeben ein konsistentes Bild. Danach nehmen die Schwefelatome die Plätze der Wasserstoffatome auf der Si(111)-Oberfläche ein. Dies wird unterstützt erstens durch die qualitative Übereinstimmung des berechneten Oberflächendipols mit dem gemessenen und zweitens durch den Vergleich des kovalenten Bindungsabstandes $d_{Si-S} = r_c^{Si} + r_c^S = 2.22$ Å der Si-S Bindung mit Dicke $d_{SiS} = 2.5 \pm 0.8$ Å der teilsulfurierten Si-Oberfläche. Im Gegensatz zu S-Adsorptionsexperimenten auf Si(100)-Oberflächen [184] konnte mit der beschriebenen Präparation auf der Si(111) keine geordnete SiS_2 -Oberflächenphase nachgewiesen werden.

5.1.3 Bandanpassung zwischen Si(111) und CuInS₂

Nachdem der Einfluß von Schwefel auf die Si(111):H Oberfläche untersucht wurde, erfolgte die schrittweise Bedampfung des Substrates. Dazu wurde dieses in die MBE-Kammer eingeschleust, justiert und innerhalb von 10 min auf eine Temperatur von 520 °C gebracht. Danach wurde zuerst der S-Shutter geöffnet und etwa 1 s später gleichzeitig die In- bzw. Cu-Shutter. Das Schließen nach dem Wachstumsvorgang erfolgte genau in der umgekehrten Reihenfolge. Im Anschluß daran wurde das Substrat innerhalb von 10 min auf 200 °C abgekühlt, aus der MBE-Kammer gefahren und den oberflächenanalytischen Untersuchungen im IS zugeführt. Insgesamt erfolgten drei Bedampfungsschritte mit einer Dauer von jeweils 1, 9 und 10 s, woraus sich eine Gesamtwachstumszeit von 20 s ergibt. Die drei Bedampfungsvorgänge wurden innerhalb von 8 Stunden bewerkstelligt. Des weiteren wurde aus RBS-Schichtdickenmessungen dünner nahstöchiometrischen CuInS₂-Filme, die unter denselben Bedingungen präpariert wurden eine Wachstumsrate von $G = 1.0 \pm 0.2 \text{ Å/s}$ ermittelt. Damit ergibt sich eine Gesamtdicke des Filmes zu etwa 2 nm.

In Abbildung 5.10 a) sind die HeI-Valenzbandspektren für die einzelnen Präparationsschritte zu sehen. Zusätzlich sind die Spektren der Si(111):H und der Si(111):S Oberfläche aufgeführt (im folgenden werden diese immer mit angegeben). Schon nach einer Sekunde Bedampfungszeit zeigt sich eine deutliche Änderung im Spektrum. Die Sekundärelektronenkante schiebt zu kleineren Bindungsenergien und die Valenzbandstruktur der Si(111):S Oberfläche ist nicht mehr zu erkennen. Breite Strukturen deuten auf die initiale Nukleationsphase des Filmes hin. Es sei angemerkt, daß sämtliche, experimentell ermittelten Werte in Tabelle 5.2. übersichtlich zusammengefaßt sind. Das Bild ändert sich beim nächsten Spektrum, welches die 1 nm dicke CuInS₂ Schicht zeigt. Im Bereich bis etwa 9 eV werden die für CuInS₂ typischen Strukturen sichtbar [56-58]. Diese, mit den Buchstaben A bis E gekennzeichneten Bereiche sind im letzten Spektrum der 2 nm dicken CuInS₂-Schicht dann deutlich ausgeprägt und lassen sich nach Yamamoto [54] wie folgt zuordnen. A: antibindende Cu3d-S3p-Zustände mit einem höheren Cu3d-Anteil, B: antibindende Cu3d-Zustände, C: bindende Cu3d-S3p-Zustände mit einem höheren S3p-Anteil, D: bindende In5s-S3p-Zustände und E: S3s-Zustände. In Abbildung 5.10 b) hingegen sind die XP-Valenzbandspektren für die unterschiedlichen Präparationen dargestellt. Deutlich ist das In 4d Dublett bei 18 eV zu sehen. Aus der Lage kann geschlossen werden, daß für keine der CuInS₂-Schichten metallisches In ($E_B = 16.85 \text{ eV}$) auf der Oberfläche oder an der Grenzfläche vorliegt [185].

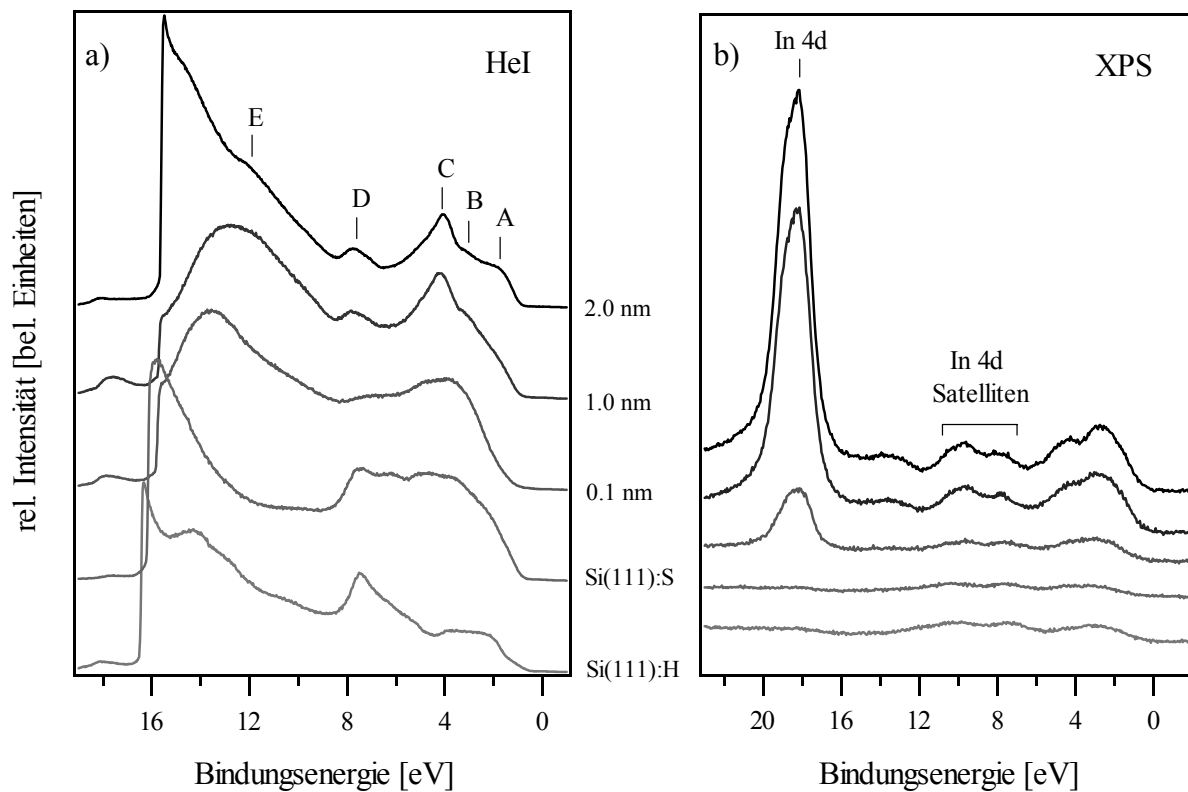


Abbildung 5.10: HeI Spektren a) des schrittweise bedampften Si(111) Substrates und die dazugehörigen XP-Valenzbandspektren b).

Zusätzlich erkennt man in den Spektren in Abbildung 5.10 b) die In 4d Satelliten ($\text{MgK}_{\alpha 3,4}$) bei etwa 10 eV und 8 eV. Im Vergleich zu den HeI-Messungen ist die Valenzbandkante nur sehr schlecht aufgelöst.

Weiter sind in Abbildung 5.11 die XP-Spektren der Si 2p Linie für sämtliche Präparationsschritte zu sehen. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Intensität ab. Des weiteren schiebt die Substratlinie in zwei Stufen zu höheren Bindungsenergien und es taucht in der linken Flanke des Si 2p Dubletts ein zusätzlicher Beitrag auf (grau unterlegt), der auf Schwefel-Silizium-Zustände zurückgeführt werden kann. Die Anpassung eines zusätzlichen Dubletts nach dem im vorigen Kapitel geschilderten Verfahren ergibt einen mittleren Abstand von $\Delta E_B = E_B(\text{Si } 2p^+) - E_B(\text{Si } 2p^0) = 1.99 \pm 0.02 \text{ eV}$ für alle Cu-In-S Präparationen innerhalb einer Schwankungsbreite von 0.05 eV. Dies bedeutet, daß sich die Oxidationsstufen der Siliziumatome an der Grenzfläche von $1+ \dots 2+$ für die Si(111):S Oberfläche auf $3+ \dots 4+$ für den Cu-In-S-präparierten Film erhöht haben [119]. Es liegt die Vermutung nahe, daß die zunächst „glatte“ Si(111):S Oberfläche ($\text{Si } 2p^{1+/2+}$) im Film als rauhe Grenzfläche ($\text{Si } 2p^{3+/4+}$) vorliegt. Eine genauere Analyse des $I(\text{Si } 2p^+)/I(\text{Si } 2p^0)$ -Verhältnisses erfolgt später, an anderer Stelle.

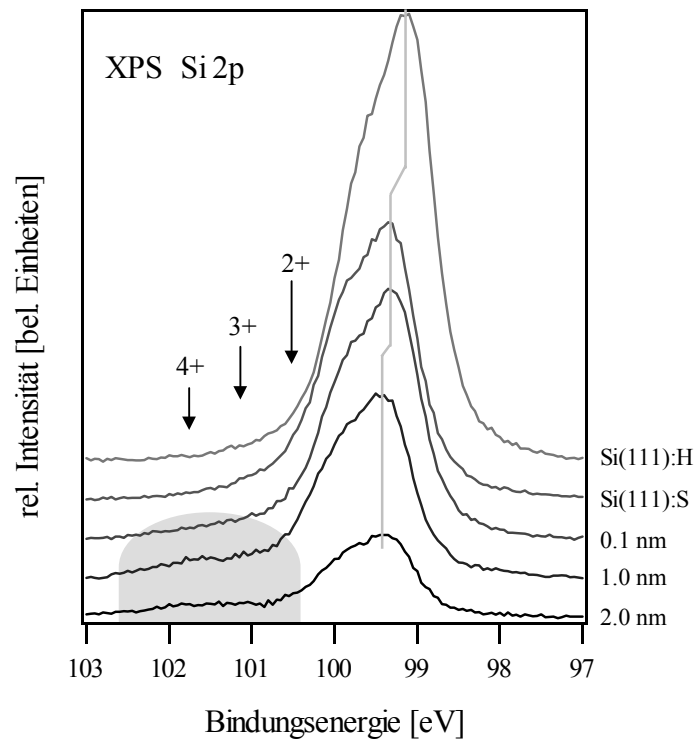


Abbildung 5.11: XP-Spektren der Si 2p Linie für die verschiedenen Bedampfungsschritte. Des weiteren sind die schwefelinduzierten Oxidationszustände 2+ bis 4+ nach Weser [119] eingezeichnet. Dieser Bereich ist für dickere Schichten grau unterlegt.

[eV]	p-Si(111) _{bulk}	Si(111):H	Si(111):S	0.1 nm	1.0 nm	2.0 nm
ϕ	5.09	4.72	5.02	5.37	5.44	5.53
E_{VBM}	0.08	0.48	0.72	0.71	0.82	0.81
E_{Si2p}	98.82	99.09	99.31	99.30	99.37	99.36
E_{S2p}	-	-	162.12	161.93	161.94	161.93
E_{In4d}	-	-	-	17.95	18.10	18.09
E_{In3d}	-	-	-	444.89	444.95	444.95
E_{Cu2p}	-	-	-	932.33	932.38	932.37
$\Delta\delta$	-	0	0.54	0.87	1.05	1.13

Tabelle 5.2: Übersicht über die experimentellen Werte des Heteroepitaxie-Experiments von CuInS₂ auf p-Si(111):H.

Die Auswertung der Si 2p, S 2p, In 3d und Cu 2p Peak-Intensitäten ergibt den in Abbildung 5.12 dargestellten Zusammenhang über der Schichtdicke. Deutlich ist die Zunahme der Schicht- und die Abnahme der Substratintensitäten zu sehen. Aus der Anpassung der experimentellen Werte entsprechend den Gleichungen 4.31 ergeben sich die durchgezogenen Kurven, die exemplarisch nur für Cu 2p und Si 2p eingezeichnet sind. Aus dem Verlauf der Linienintensitäten kann auf ein gestörtes Lagenwachstum (Frank-van der Merwe) geschlossen werden. Der Terminus „gestörtes Lagenwachstum“ wird deshalb verwendet, weil die LEED-Bilder in Abbildung 5.13 auf eine gestörte initiale Wachstumsphase hindeuten. So ist der Kontrast gegenüber dem Si(111):S Substrat für alle CuInS₂-Präparationen deutlich schlechter. Des weiteren sind die Reflexe in ihrer Größe entsprechend aufgeweitet und weniger scharf ausgebildet. Daraus kann auf eine hohe Anzahl an Defekten geschlossen werden, die die Kristallinität und somit die Oberflächensymmetrie des Materials beeinflussen. Dies erklärt auch, warum die LEED-Bilder der CuInS₂-Präparationen nicht die für Chalkopyrit in [112]-Richtung zu erwartende (4x2)-Oberflächensymmetrie zeigen [186], sondern eine (1x1)-Oberflächensymmetrie, die einer sphaleritgeordneten Oberfläche entspricht. Es fällt jedoch auf, daß mit zunehmender Schichtdicke innerhalb der CuInS₂-Präparationen der Kontrast in den LEED-Bildern wieder zunimmt.

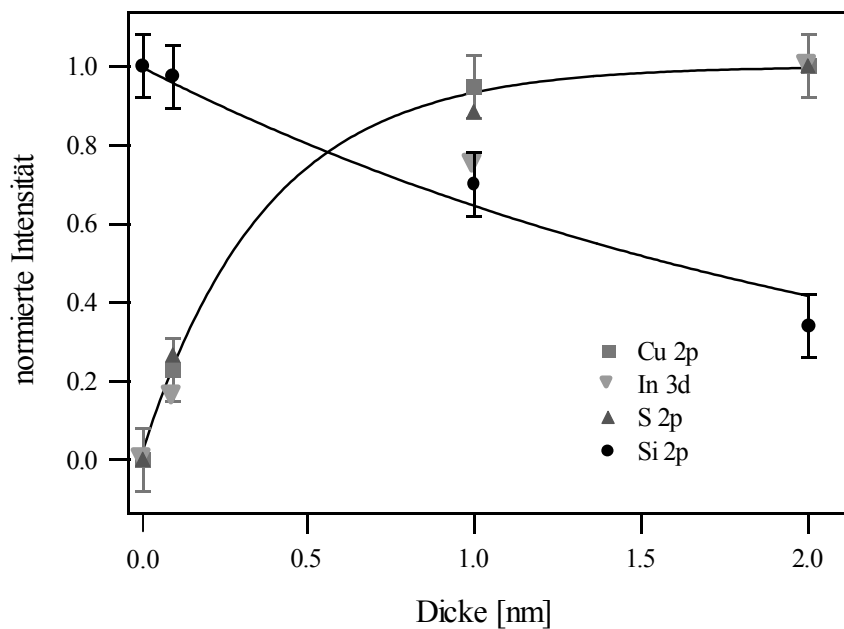


Abbildung 5.12: Normierte Cu 2p, In 3d, S 2p und Si 2p Intensitäten aufgetragen über der Dicke und exponentiell angepaßte Fits für die Cu 2p und Si 2p Signale.

Aus der exponentiellen Anpassung der einzelnen Linienintensitäten folgen die mittleren freien Weglängen der Photoelektronen zu $\lambda_{\text{Si } 2p} = 2.28 \pm 0.1 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{In } 3d} = 0.66 \pm 0.05 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Cu } 2p} = 0.37 \pm$

0.05 nm und $\lambda_{S\ 2p} = 0.39 \pm 0.05$ nm. Für kinetische Energien $E_{kin} > 100$ eV kann nach Gleichung 4.16 die Proportionalität $\lambda(E_{kin}) \propto (E_{kin})^{0.5}$ angenommen werden. Dem entsprechend ergibt der Vergleich von $\lambda(E_{kin})$ mit Literaturdaten nach [148] eine relativ gute Übereinstimmung bis auf den Wert für die S 2p Linie, der deutlich zu klein ist. Dies ist ein weiterer Hinweis auf eine gestörte Grenzfläche, wie sie z.B. durch Interdiffusion oder durch Fremdphasen verursacht werden kann.

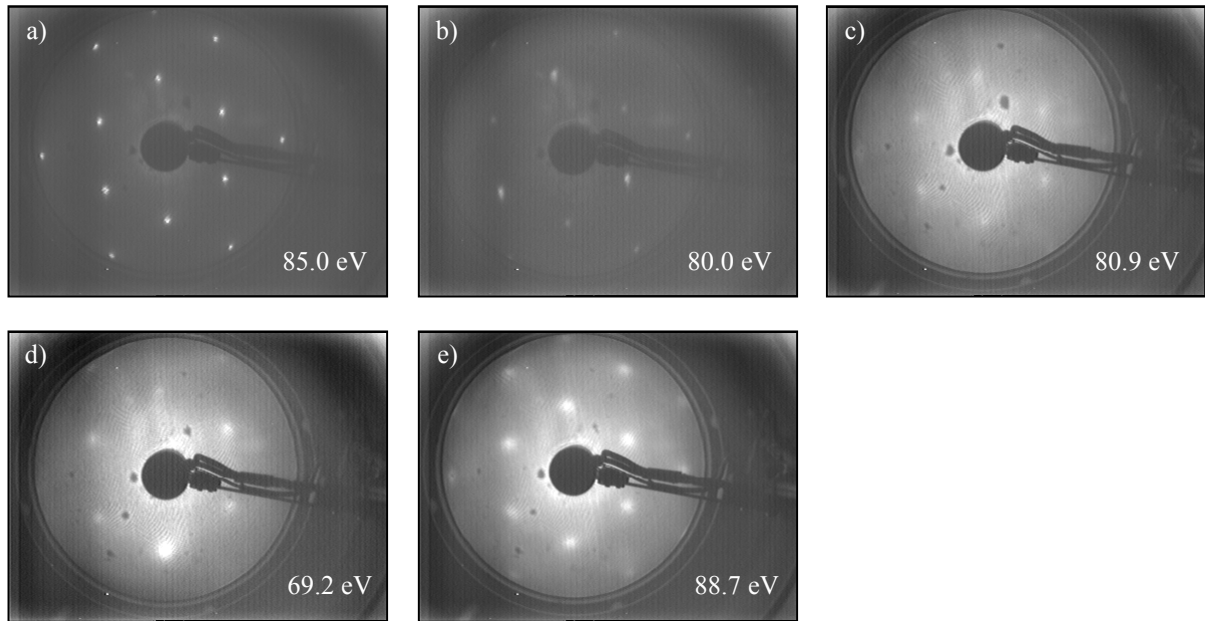


Abbildung 5.13: LEED-Bilder der initiellen Wachstumsphase des CuInS₂-Films

a) Si(111):H, b) Si(111):S, c) 1s, d) 10s und e) 20s CuInS₂-Wachstum.

Die Untersuchung der Signalintensitäten hinsichtlich der Stöchiometrie- und Molekularitätsabweichung Δs und Δm erbringt tatsächlich eine Abweichung von konstanten Konzentrationsverhältnissen über der Schichtdicke, wie in Abbildung 5.14 dargestellt ist. Selbst unter der Annahme eines größeren Fehlers bei den Sensitivitätsfaktoren bleibt der gezeigte Sachverhalt einer Stöchiometrieänderung über der Schichtdicke bestehen. Im folgenden werden die in Tabelle 4.2 aufgelisteten Werte für die Sensitivitätsfaktoren verwendet. Daraus ergibt sich, daß nach 1 s, der Film ist noch nicht geschlossen, die Schicht Cu- bzw. S-reich ist und erst für größere Dicken zu Inreichem Wachstum übergeht, was aus dem gemessenen Valenzbandabstand zu schließen ist.

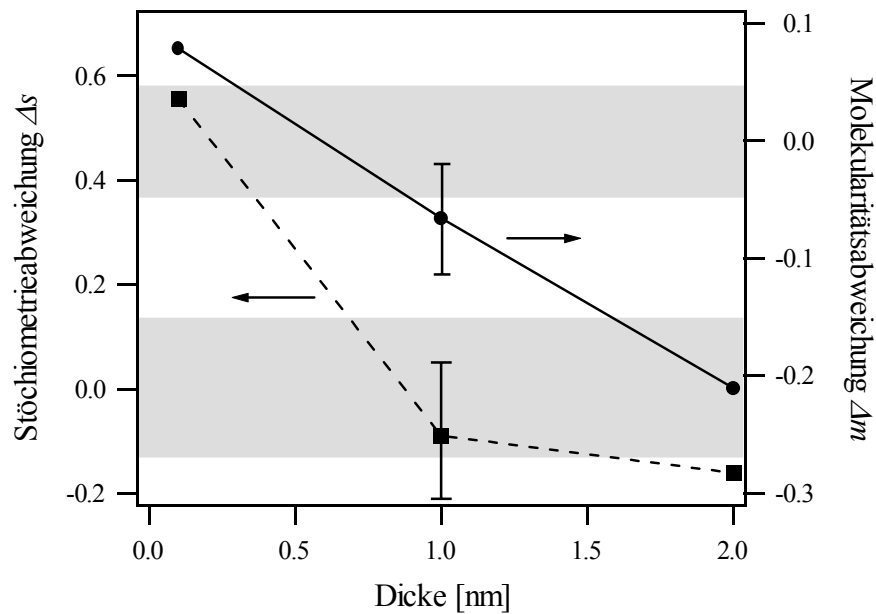


Abbildung 5.14: Stöchiometrie- und Molekularitätsabweichung Δs und Δm aufgetragen über der Dicke. Grau eingezeichnet sind die innerhalb des Meßfehlers liegenden stöchiometrischen Bereiche von CuInS_2 .

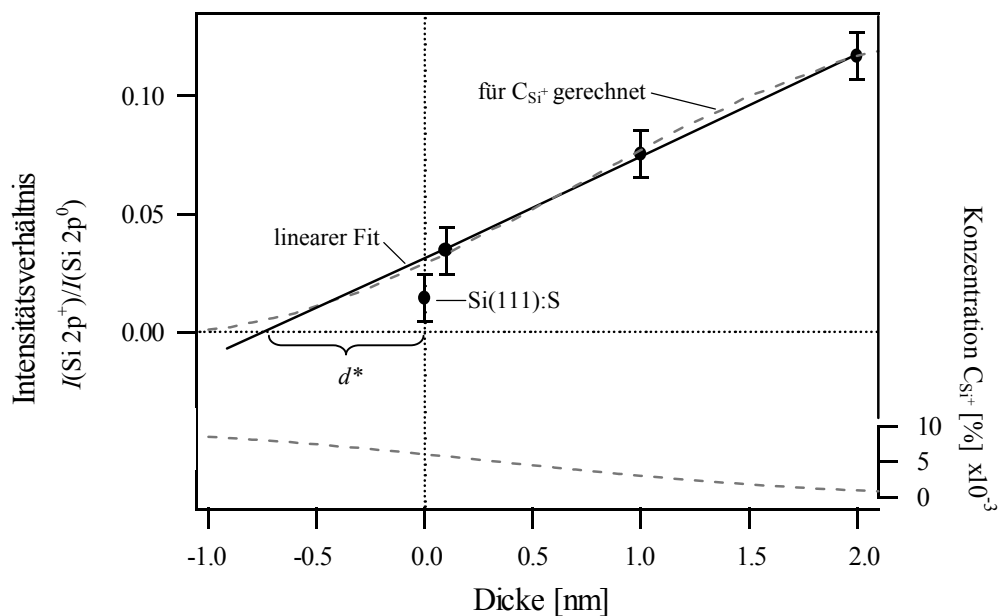


Abbildung 5.15: Intensitätsverhältnisse zwischen den $\text{Si } 2p^+$ und $\text{Si } 2p^0$ Komponenten aufgetragen über der Dicke. Zusätzlich ist der theoretische Kurvenverlauf für die angegebene Konzentration C_{Si^+} eingezeichnet. Das verwendete Modell wird im Text näher erläutert.

Die genaue Analyse des $I(\text{Si } 2p^+)/I(\text{Si } 2p^0)$ -Intensitätsverhältnisses über der Schichtdicke ergibt die in Abbildung 5.15 dargestellte Situation. Das Ergebnis ist in sofern interessant, da die Werte der drei präparierten CuInS_2 -Filme auf einer Gerade liegen, deren Abszissenabschnitt mit $d^* = -7.2 \pm 0.1 \text{ \AA}$ im Negativen liegt. Für dieses Verhalten bieten sich grundsätzlich zwei Erklärungsmöglichkeiten an, die beide auf der Bildung von drei- bis vierfach oxidiertem Silizium ($\text{Si}^{3+/4+}$) im Bereich der Grenzfläche beruhen: Erstens, der CuInS_2 -Film ist noch nicht geschlossen und mit zunehmender Bedeckung wird der Anteil der Substratintensität $I(\text{Si } 2p^0)$ kleiner, der direkt von den noch unbedeckten Bereichen der Siliziumoberfläche kommt. Auf der anderen Seite nimmt der Anteil der Intensität $I(\text{Si } 2p^+)$ der oxidierten Spezies mit zunehmender Bedeckung zu. Dieser Mechanismus führt zu einem Ansteigen des $I(\text{Si } 2p^+)/I(\text{Si } 2p^0)$ -Intensitätsverhältnisses bis die CuInS_2 -Schicht geschlossen ist, um danach einen konstanten Wert anzunehmen. Der zweite Erklärungsansatz geht von Interdiffusionsvorgängen an der Grenzfläche aus. Dabei werden Siliziumatome in einer Tiefe bis zu etwa 7 \AA aus dem Substrat herausgelöst und in den aufwachsenden Film eingebaut. Als Ursache dafür können in den Si-Kristall eindiffundierende Cu-Ionen angenommen werden [187-189], die die rückwärtigen Si-Si Bindungen schwächen oder sogar aufbrechen. In Abbildung 5.15 wurde dieser Prozeß für einen typischen, durch Diffusion verursachten Konzentrationsverlauf C_{Si^+} (Gauß'sche Fehlerfunktion [190]) ausgehend von Gleichungen 4.31 für Mehrschichtsysteme modelliert. Tatsächlich läßt sich der gemessene Verlauf von $I(\text{Si } 2p^+)/I(\text{Si } 2p^0)$ für eine C_{Si^+} -Konzentration im Promille-Bereich darstellen. In der Modellierung wurden jedoch keine Rauigkeitseffekte berücksichtigt. Es zeigt sich jedoch, daß diese nur zu einer Abschwächung der gemessenen Signalintensitäten aufgrund von Faltung mit der die Rauigkeit beschreibenden Höhenverteilungsfunktion führen.

Der Vergleich mit den bisher gefundenen Ergebnissen läßt den Schluß zu, daß die Grenzfläche im Bereich von 1 bis 3 ML ($3 \dots 10 \text{ \AA}$) durch Interdiffusion oder Ausbildung einer Fremdphase stark gestört ist. Dies ist konsistent mit den Konzentrationsänderungen über der Filmdicke, dem „gestörten“ Lagenwachstum, der Änderung der Silizium-Oxidationsstufe von $1+/2+$ nach $3+/4+$ und den LEED-Bildern. Abbildung 5.16 zeigt deshalb die Situation nochmals übersichtlich für alle Präparationsschritte. In a) ist die idealisierte H-terminierte Si(111)-Oberfläche zu sehen, bei der die „dangling bonds“ in [111]-Richtung durch Wasserstoff abgesättigt sind. Nach der Sulfurisierung bei $520 \text{ }^\circ\text{C}$ wird der Wasserstoff durch Schwefel ersetzt, der unregelmäßig geordnet auf der Oberfläche vorliegt (b)). Dies ändert sich drastisch nach der CuInS_2 -Bedampfung. Zunächst werden die Siliziumatome der obersten Lage durch Schwefel verdrängt und gehen in den aufwachsenden Film über. Dies führt zu einem (111)-A orientierten Aufwachsen des CuInS_2 -Kristalls, mit der Folge, daß

sich die Silizium-Oxidationsstufen ändern, so daß an der Grenzfläche vor allem Si^{3+} -Spezies auftreten, wogegen im Film vor allem Si^{4+} -Spezies vorliegen. Dabei wird angenommen, daß die Siliziumatome Kationen-Untergitterplätze der Sphaleritstruktur einnehmen und dort vor allem In-Atome ersetzen. Dies erscheint in sofern plausibel, da Si nach Tabelle 5.1 den gleichen Elektronegativitätswert wie In besitzt und die Lage der S 2p Linie für alle CuInS_2 -Präparationen unverändert bleibt.

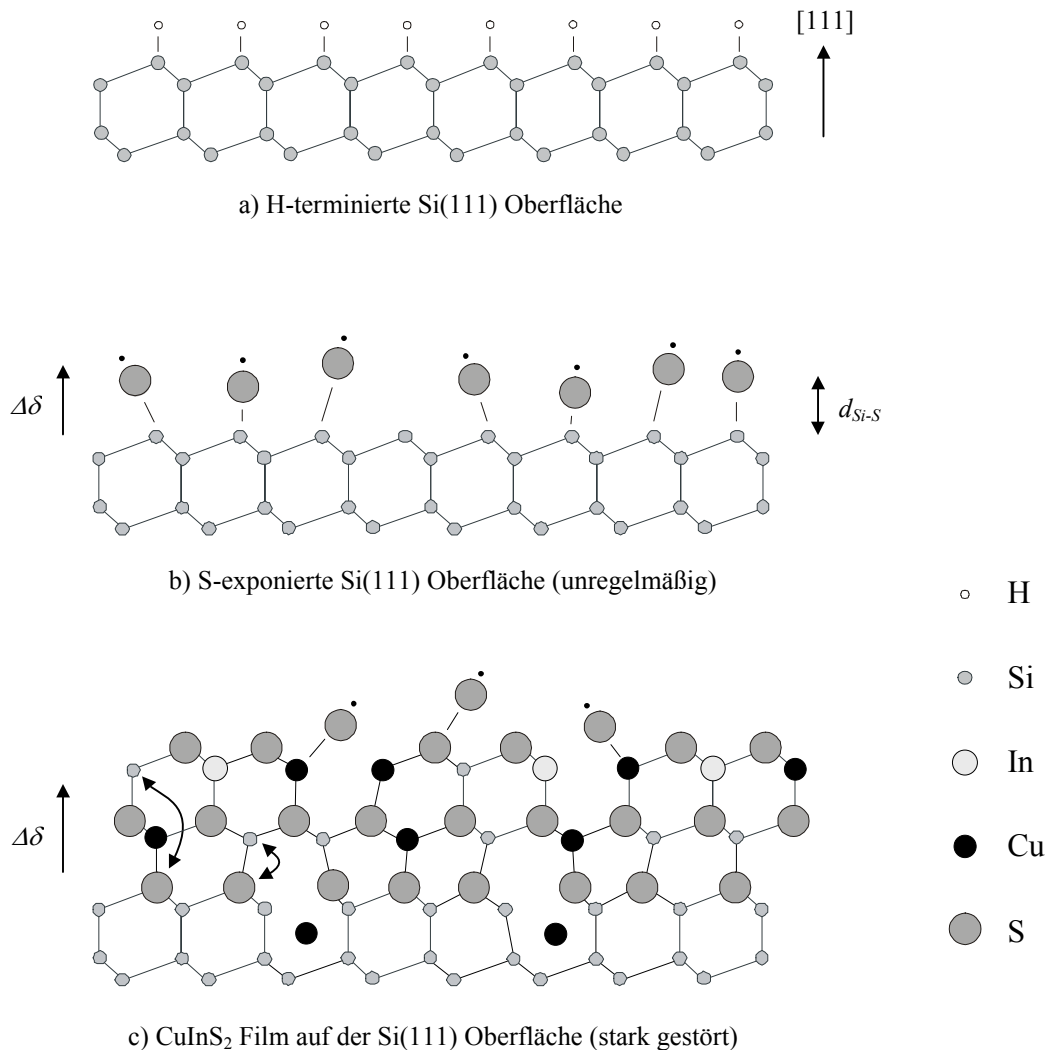
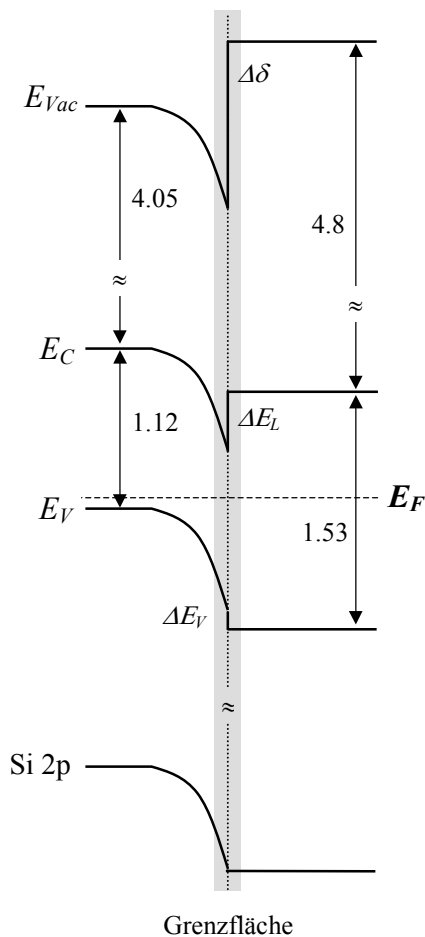


Abbildung 5.16: a) idealisierte Si(111):H Oberfläche, b) nach S-Adsorption und c) stark gestörte initiale CuInS_2 -Schicht auf Si(111). Die gezeigten Oberflächen spiegeln nur die wahrscheinlichsten Oberflächen- bzw. Schichtkonfigurationen, die aus den experimentellen Daten abgeleitet werden können wider. So ist z. B. in c) die Bildung einer Grenzflächenphase oder die Verzerrung des Gitters durch elastische Spannungen nicht ausreichend berücksichtigt.

Des weiteren läßt sich damit der Cu-Überschuß zu Beginn des Wachstumsprozesses erklären. Dieser könnte auch mit der Bildung einer Fremdphase, wie z.B. Cu_{2-8}S oder einer geordneten Cu-In-Si-S Defektphase erklärt werden. So ist z.B. für Cu_2SiS_3 bekannt, daß es als ternärer Halbleiter aus der Diamantstruktur abgeleitet werden kann und tetragonal vorliegt. Die Gitterkonstanten liegen bei $a = 5.29 \text{ \AA}$ und $c = 10.02 \text{ \AA}$ [87] und sind somit kleiner als die von Si oder CuInS_2 . Damit ergibt sich die Möglichkeit, die Grenzflächenspannung am Heteroübergang, verursacht durch das Aufwachsen von CuInS_2 durch den Einbau von Cu_2SiS_3 zu kompensieren.

Weiter läßt sich aus den experimentell ermittelten Daten in Tabelle 5.2 die Bandanpassung zwischen p-Si(111) und $\text{CuInS}_2(112)$ bestimmen. Wie in Abbildung 5.17 ersichtlich ist, wird dabei angenommen, daß die gesamte Bandverbiegung auf der Silizium-Seite abfällt. Dies erscheint plausibel aufgrund der unveränderten Lage der S 2p Linie und der sehr schwachen Änderung der



Lage der In 3d und Cu 2p Linien für alle CuInS_2 -Präparationen, d.h. nach 2 nm ist noch keine Bandverbiegung feststellbar. Als Ergebnis werden mit Hilfe der fundamentalen Bandlücken $E_g^{\text{Si}} = 1.12 \text{ eV}$ und $E_g^{\text{CuInS}_2} = 1.53 \text{ eV}$ und den Gleichungen 4.34 bis 4.38 die Banddiskontinuitäten $\Delta E_L = 0.35 \pm 0.05 \text{ eV}$ und $\Delta E_V = 0.06 \pm 0.05 \text{ eV}$ aus den UPS/XPS-Daten der 2 nm dicke Schicht ermittelt. Des weiteren ergibt sich ein Grenzflächendipol von $\Delta\delta = 1.13 \pm 0.05 \text{ eV}$. Die Elektronenaffinität für CuInS_2 wird zu $\chi = 4.8 \pm 0.05 \text{ eV}$ ermittelt.

Abbildung 5.17: Bandanpassung des Si(111)/ CuInS_2 Heterokontakts. Alle Angaben in [eV]. Der grauunterlegte Bereich deutet die gestörte Grenzfläche an.

Die Interpretation der ermittelten Bandanpassung erweist sich als schwierig, da angenommen werden muß, daß die Si(111)/CuInS₂(112)-Grenzfläche nicht ideal ist. Dies hat zur Folge, daß die bekannten Modelle zur Beschreibung von Halbleiterheterokontakten nur bedingt angewendet werden können. So ergibt z.B. das Modell der Ladungsneutralitätsniveaus E_{cni} nach Tersoff [191] eine Valenzbanddiskontinuität von $\Delta E_V = E_{cni}^{CuInS_2} - E_{cni}^{Si} = 1.02$ eV mit $E_{cni}^{Si} = 0.36$ eV [191] und $E_{cni}^{CuInS_2} = 1.38$ eV. Dabei wurde das Ladungsneutralitätsniveau von CuInS₂ mit Hilfe von

$$E_{cni} = \frac{1}{2} \cdot \left(E_g^i - \frac{\Delta_{so}}{3} \right) \quad (5.7)$$

abgeschätzt [192]. Gleichung 5.7 gilt für Halbleiter mit Zinkblendestruktur, wobei E_g^i die kleinste, indirekte Bandlücke und Δ_{so} die Spin-Bahn-Aufspaltung am Γ -Punkt darstellen. Mit den Werten $E_g^i \cong 2.75$ eV [193] und $\Delta_{so} = -0.02$ eV [26] für CuInS₂ folgt daraus $E_{cni}^{CuInS_2}$. Der Vergleich des theoretisch ermittelten Wertes $\Delta E_V = 1.02$ eV mit dem gemessenen Wert $\Delta E_V = 0.06$ eV zeigt einen erheblichen Unterschied. Es muß jedoch angemerkt werden, daß die CuInS₂(112)-Grenzfläche polar ist und somit strukturelle Dipolbeiträge an Grenz- bzw. Oberflächen berücksichtigt werden müssen. Des weiteren ist fraglich, ob das Ladungsneutralitätsniveau für CuInS₂ mit seinem hohen Bindungsanteil an Cu 3d-Elektronen durch Gleichung 5.7 richtig beschrieben wird. Hinzu kommt, daß die Grenzflächenregion stark gestört ist, was durch den von Präparationsschritt zu Präparationsschritt leicht ansteigenden Grenzflächendipol belegt wird. Die theoretische Behandlung des Strukturdipols nach Frensley und Kroemer [194] ergibt unter Verwendung der Elektronegativitäten nach Phillips [195] und der Annahme pseudomorphen Wachstums ($a_{Si} = 5.43$ Å) einen Oberflächendipol $\Delta\delta = 0.52$ eV. Dieser Wert ist zwar deutlich zu klein, er erklärt aber den Cu-Überschuß an der Grenzfläche richtig. Der relativ große Unterschied zwischen Theorie und Experiment deutet auf eine starke Unordnung oder Fremdphasen mit geänderten Bindungsabständen hin.

Das verwandte Heteroepitaxiesystem Si(111)/ZnS mit dem zu CuInS₂ isoelektronischen Halbleiter ZnS wurde von Maierhofer und Mitarbeitern untersucht [196] und zeigt einen Oberflächendipol von $\Delta\delta = 0.67$ eV bzw. eine Valenzbanddiskontinuität von $\Delta E_V = 0.7$ eV. Auch bei diesem System ergeben sich große Abweichungen der theoretischen Vorhersagen von den experimentell bestimmten Werten. Die Autoren führen dies ebenfalls auf den stark ionischen Charakter des Verbindungshalbleiters ZnS und seine polare (111)-Oberfläche zurück. Im Gegensatz dazu haben Katnani und Margaritondo die zum CdS(10 $\bar{1}$ 0)/Si-Kontakt gehörende Bandanpassung bestimmt [197]. Sie erhalten einen experimentellen Wert der Valenzbanddiskontinuität von $\Delta E_V = 1.55$ eV, geben aber keinen Oberflächendipol an. Die Anwendung der Transitivitätsregel [198] auf die

zueinander komplementären Systeme Si/ZnS [196] - CuInS₂/ZnS [199] und CdS/Si [197] - CuInS₂/CdS [200-202] ergibt für das Si(111)/CuInS₂-System z.T. deutliche Unterschiede zwischen der daraus ermittelten Valenzbanddiskontinuität und dem direkt gemessenen Wert. Es ist jedoch zu beachten, daß unterschiedliche Kristallorientierungen und Präparationsmethoden starken Einfluß auf die Anwendbarkeit der Transitivitätsregel haben. Des weiteren handelt es sich bei den behandelten Fällen um die Verknüpfung heteropolarer Verbindungshalbleiter mit dem homöopolaren Halbleiter Silizium. Es ist daher fraglich, ob die Transitivitätsregel überhaupt angewendet werden kann.

Ausgehend von Abbildung 5.17 läßt sich die gemessene Bandanpassung daher am besten wie folgt erklären. Das Fermi-niveau E_F wird durch CuInS₂-induzierte Grenzflächenzustände auf der Silizium-Seite gepinnt. Weiter baut sich ein Grenzflächendipol auf, der durch die polare (112)-Wachstumsfläche und den starken ionischen Charakter der Chalkogenid-Bindungen verursacht wird. Dies hat zur Folge, daß die Valenzbanddiskontinuität zwischen beiden Halbleitern deutlich verringert wird. Des weiteren liegt auf der CuInS₂-Seite Flachbandsituation vor, die anhand einer hohen Ladungsträgerkonzentration, verursacht durch intrinsische Defekte im hoch kompensierten CuInS₂-Material erklärt werden kann. Dies ist auch in Übereinstimmung mit den (1x1)-LEED-Bildern der CuInS₂-Präparationen, die auf eine Sphaleritstruktur des Films hinweisen, bei der hauptsächlich Antisite-Defekte oder Fehlstellen auftreten.

Zusammenfassung

Es wurden die initiellen Wachstumsschritte von nahstöchiometrischem, leicht In-reichen CuInS₂ auf p-Si(111) untersucht. Es zeigt sich, daß die Grenzfläche Cu-reich ist und Silizium in den CuInS₂-Film diffundiert. Dies kann dadurch erklärt werden, daß die oberste Si-Lage aufgebrochen und durch Schwefel ersetzt wird, so daß die CuInS₂-Oberfläche (111)-A orientiert aufwächst. Des weiteren zeigen LEED-Bilder eine CuInS₂-(1x1)-Oberfläche. Dies deutet darauf hin, daß das aufwachsende Material nicht in Chalkopyritform, sondern in Sphaleritform vorliegt. Eine Grenzflächenphase kann nicht eindeutig nachgewiesen werden. Aus der Bandanpassung folgen die Banddiskontinuitäten $\Delta E_L = 0.35$ eV bzw. $\Delta E_V = 0.06$ eV und ein Grenzflächendipol $\Delta\delta = 1.13$ eV. Dieser kann auf einen strukturellen Dipol der CuInS₂(112)-Oberfläche und die hohe Ionizität der Chalkogenid-Bindungen zurückgeführt werden. Die Bandverbiegung auf der Silizium-Seite deutet auf eine hohe Anzahl an Grenzflächenzuständen hin. Aus den experimentellen Ergebnissen kann geschlossen werden, daß keine abrupte Si/CuInS₂-Grenzfläche vorliegt. Eher ist davon auszugehen, daß eine Zwischenschicht Cu₂SiS₃ vorliegt. Dies erscheint auch aus morphologischen und strukturellen Gründen plausibel, da dadurch Grenzflächenverspannungen abgebaut werden können.

5.2 Initiales Wachstum von CuInS_2 auf mit Na vorbehandeltem $\text{Si}(111)$

Es ist bekannt, daß sich der Wirkungsgrad von Dünnschichtsolarzellen mit $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ als Absorber bei Anwesenheit von Na verbessern läßt [203-205]. Außerdem wird bei der Heteroepitaxie von CuInSe_2 auf $\text{GaAs}(100)$ beobachtet, daß im In-reichen Präparationsregime das Auftreten der CuAu-Ordnung durch Na unterdrückt wird, verbunden mit einer starken Änderung der Oberflächenmorphologie [206]. Als Ursache werden unter anderem wachstumskinetische Gründe genannt. Am Materialsystem CuInS_2 hingegen wird mittels UPS/XPS auf der Cu-armen Seite eine Oberflächenzusammensetzung $(\text{Na,Cu})\text{InS}_2$ nachgewiesen [207-209]. Des weiteren verbessern sich die elektrischen Eigenschaften Cu-armer CuInS_2 -Filme bei Anwesenheit von Na [210]. Vermutet wird eine Passivierung von In_i -Donator-Zuständen in der Bandlücke während des Wachstums. So führt die Anwesenheit von Na während des Wachstums ebenfalls zu einer Erhöhung der Oberflächenleitfähigkeit bei Cu-armen CuInS_2 -Filmen [211]. Dagegen wird im Cu-reichen Präparationsregime kein nennenswerter Unterschied bezüglich des Wirkungsgrades und der Morphologie zwischen Na-haltigen und reinen CuInS_2 -Absorbern in Dünnschichtsolarzellen gefunden [212].

Es ist ersichtlich, daß der Einfluß von Na auf das Wachstum von CuInS_2 bisher noch nicht eindeutig geklärt werden konnte. Die nachfolgenden Kapitel behandeln daher den Einfluß von Na auf das initiale Wachstum von CuInS_2 auf $\text{Si}(111)$. Dazu wird die Adsorption von Na auf $\text{Si}(111):\text{H}$ kurz beschrieben, um dann die Bandanpassung zwischen $\text{Si}(111)(\text{Na})$ und CuInS_2 zu bestimmen.

5.2.1 Natriumadsorption auf $\text{Si}(111)(1\times 1):\text{H}$

Nach der Untersuchung des naßchemisch präparierten p- $\text{Si}(111)(1\times 1):\text{H}$ (S2) Substrats im UHV mittels UPS/XPS und LEED wurde dieses in der Präparationskammer des IS mit Na belegt. Dazu wurde über einen Dispenser der Firma SAES-Getters (Mailand) elementares Na abgeschieden. In Abbildung 5.18 sind die HeI-Spektren der $\text{Si}(111)(1\times 1):\text{H}$ Oberfläche vor und nach der Na-Exposition dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die Adsorption von Na eine starke Verschiebung des gesamten $\text{Si}(111)(1\times 1):\text{H}$ -Spektrums zu höheren Bindungsenergien bewirkt, wobei die Struktur im Bereich der vorderen Valenzbandkante erhalten bleibt. Die Auswertung der HeI-Spektren ergibt für das $\text{Si}(111)(1\times 1):\text{H}$ Substrat einen Valenzbandabstand von $E_{VBM} = 0.4 \pm 0.1$ eV, eine Austrittsarbeit von $\phi = 4.81 \pm 0.1$ eV und eine Elektronenaffinität von $\chi = 4.09 \pm 0.1$ eV. Für das Na-belegte Substrat hingegen wird ein Valenzbandoffset von $E_{VBM} = 1.05 \pm 0.1$ eV und eine Austrittsarbeit von $\phi = 3.68 \pm 0.1$ eV gemessen. Des weiteren resultiert aus der Auswertung der Austrittsarbeiten und Bandverbiegungen ein Oberflächendipol von $\Delta\delta = -0.48 \pm 0.1$ eV. In Abbildung 5.21 a) ist die energetische Situation der Na-belegten $\text{Si}(111):\text{H}$ Oberfläche schematisch dargestellt.

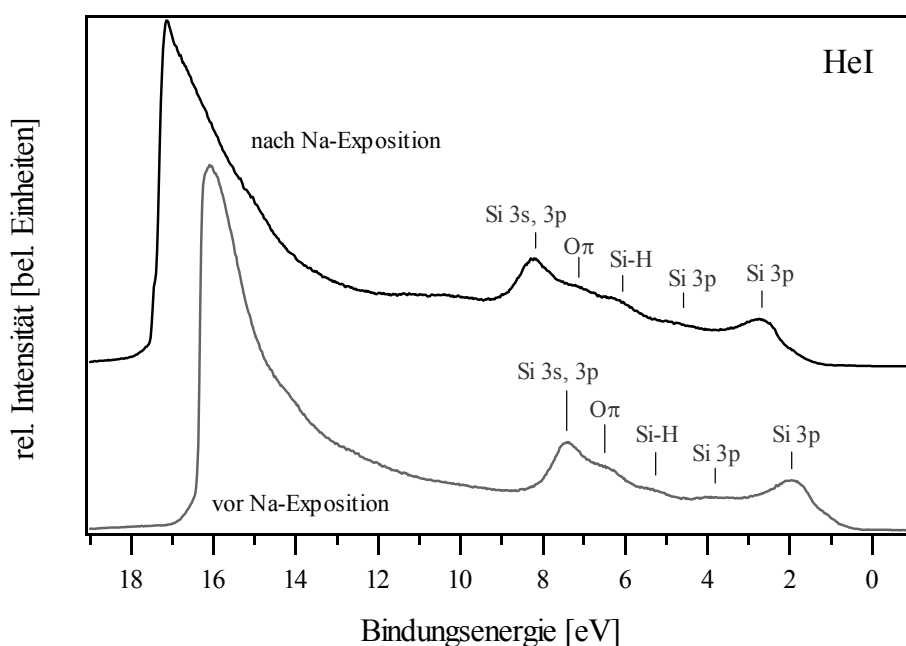


Abbildung 5.18: HeI-Spektren der Si(111)(1x1):H Oberfläche vor und nach der Na-Exposition in Normalemission.

Die Auswertung der XPS-Daten ergibt für die Si 2p-Linie des Na-bedampften Substrats einen zusätzlichen, um 0.2 ± 0.05 eV zu höheren Bindungsenergien verschobenen Si 2p⁺-Dublettbeitrag, welcher etwa 20 % der Intensität ausmacht. Dabei ändert sich die Gesamtintensität der Si 2p-Linie vor und nach der Na-Behandlung nicht. Eine Diffusion von Na in das Si-Volumen wird aufgrund von Literaturangaben ausgeschlossen [213-215]. Vielmehr wird vermutet, daß die Na-Atome an die Stufenkanten des fehlorientierten Substrates diffundieren oder H-Atome an der Oberfläche ersetzen. Die Form des vorderen Valenzbandes bleibt im wesentlichen erhalten, da die Valenzelektronenkonfiguration von Wasserstoff $1s^1$ und Natrium $3s^1$ nahezu identisch ist. Des weiteren liegt der Wert des Na-Auger-Parameters $\alpha'_{\text{Na}} = E_{\text{kin}}(\text{Na KL}_{23}\text{L}_{23}) + E_B(\text{Na } 1s) = 2061.82 \pm 0.1$ eV im Bereich von einwertigem, ionisiertem Natrium [140]. Aus der Intensität der O 1s-Linie folgt eine Sauerstoffbedeckung von etwa 5 % einer Monolage, wobei die Bildung von NaOH oder Na[SiO_x] nicht ausgeschlossen werden kann. Die Tatsache, daß die Na 1s-Linie bei 1072.6 ± 0.1 eV mit einer Halbwertsbreite von 2.3 ± 0.1 eV sehr groß ist, deutet entweder auf eine unspezifische Adsorption von Na an der Oberfläche hin oder auf Lebensdauereffekte.

Weiter läßt sich aus den Intensitäten der Si 2p⁺- und Na 1s-Linien und den entsprechenden Sensitivitätsfaktoren S unter der Annahme, daß Natrium den Wasserstoff ersetzt die Zusammensetzung einer homogenen Si-Na-Schicht mit Hilfe von Gleichung 4.28 zu SiNa_{1.2±0.1} abschätzen. Die Dicke d der Adsorbatschicht kann mit Gleichung 4.32 und den Intensitäten $I_D = I_D(\text{Si } 2p^+)$ und

$I_S = I_S(\text{Si } 2p)$ unter der Annahme pseudomorphen Wachstums und $I_S^\infty/I_D^\infty \approx 1/C_{\text{Si}} = 1/(1 - C_{\text{Na}}) = 2.2 \pm 0.15$ berechnet werden. Mit einer mittleren freien Weglänge $\lambda_{\text{Si}} \approx 2.3 \pm 0.5 \text{ nm}$ [183] ergibt sich eine Schichtdicke $d_{\text{SiNa}} = 8.9 \pm 3.2 \text{ \AA}$. Dieser Wert ist jedoch zu hoch und deutet darauf hin, daß das Modell der homogen durchmischten SiNa-Grenzschicht nicht der Wirklichkeit entspricht. Vielmehr muß davon ausgegangen werden, daß Na-Atome als Keime auf der Si-Oberfläche vorliegen, d.h. die äußerste Lage bilden. In diesem Fall kann die Na-Bedeckung aus den Intensitäten $I_D = I_D(\text{Na } 1s)$ und $I_S = I_S(\text{Si } 2p)$ und dem Faktor $I_S^\infty/I_D^\infty \approx (n_{\text{Si}} \cdot S_{\text{Si}} \cdot \lambda_{\text{Si}})/(n_{\text{Na}} \cdot S_{\text{Na}} \cdot \lambda_{\text{Na}})$ mit Hilfe von Gleichung 4.33 zu $0.5 \pm 0.2 \text{ ML}$ abgeschätzt werden, wobei das Verhältnis von $\lambda_{\text{Si}}/\lambda_{\text{Na}}$ nach [148] zu 1.8 ± 0.2 angenommen wurde. Der Größtfehler, der durch die Entwicklung des Logarithmus in Gleichung 4.32 entsteht, liegt dabei im Bereich von etwa 10 %. Außerdem wird ersichtlich, daß bei der Berechnung der Zusammensetzung der Si-Na-Schicht im Modell einer homogen durchmischten SiNa-Grenzschicht das Na 1s-Signal überbewertet wird und zu einer erhöhten Na-Konzentration führt. Es ist davon auszugehen, daß es vor allem an den Stufenkanten der Si-Oberfläche zur Na-Keimbildung kommt, wobei H- bzw. Na-terminierte Bereiche koexistieren.

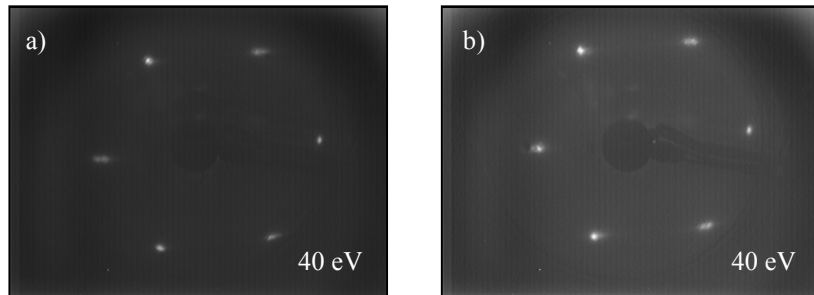


Abbildung 5.19: LEED-Aufnahmen der p-Si(111)(1x1):H Oberfläche bei 40 keV kinetischer Energie der einfallenden Elektronen a) vor und b) nach der Na-Bedampfung.

Diese Annahme wird bestätigt durch die LEED-Bilder in Abbildung 5.19, die eine leichte Kontrastverschlechterung nach der Na-Bedampfung ergeben, wobei die Reflexe etwas aufgeweitet sind. Dies läßt sich mit einer Inselbildung von Na auf der Si-Oberfläche erklären. Es liegen H-terminierte und Na-terminierte Domänen vor, die sich im LEED-Bild überlagern.

Zusammenfassung

Es wurde auf naßchemisch präpariertem p-Si(111)(1x1):H elementares Na im Submonolagenbereich ($\Theta \approx 0.5 \text{ ML}$) abgeschieden. Dabei zeigt sich, daß Na auf der Si-Oberfläche adsorbiert wird, ohne diese in ihrer Struktur bzw. Morphologie zu verändern. Dieser Vorgang ist jedoch mit einer drastischen Änderung der Austrittsarbeit und einer starken Bandverbiegung $e\Delta V_{bb} = 0.97 \pm 0.1$

eV > 0 verbunden. Aus dem Valenzbandabstand $E_{VBM} = 1.05 \pm 0.1$ eV folgt, daß noch kein metallisches Na auf der Oberfläche vorliegt. Des weiteren ist der gemessene Oberflächendipol $\Delta\delta = -0.48 \pm 0.1$ eV in Übereinstimmung mit den Elektronegativitäten nach Pauling, d.h. es kommt zu einem Ladungstransfer von den Na-Atomen in den Si-Halbleiter. Die Ergebnisse der UPS/XPS-Messungen stimmen mit den bisherigen Erkenntnissen zur Adsorption von Alkali-Metallen auf Oberflächen überein. So ist bekannt, daß schon geringste Mengen an adsorbierten Alkali-Spezies auf Halbleitern zu einer drastischen Änderung der Austrittsarbeit [216, 217] führen können. Arbeiten zur Adsorption von Na auf naßchemisch präpariertem Si(111):H sind jedoch nicht bekannt.

5.2.2 Schwefeladsorption auf Si(111)(1x1):(H,Na)

Nach der Bedampfung mit Natrium wurde das naßchemisch präparierte p-Si(111)-Substrat in die MBE-Kammer gefahren, auf eine Temperatur von 520 °C gebracht und einem S-Hintergrunddruck von etwa 1.0×10^{-6} hPa für 5 min ausgesetzt, ohne die Shutter der betriebsbereiten Quellen zu öffnen. Im Anschluß daran wurde es mittels UPS/XPS und LEED untersucht.

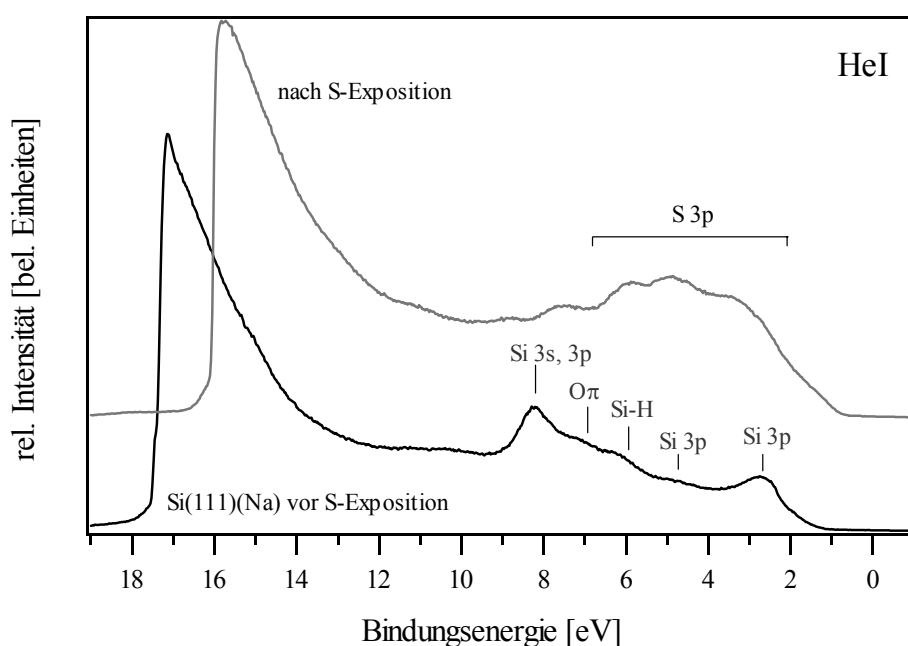


Abbildung 5.20: HeI-Spektren der Si(111)(Na) Oberfläche vor und nach der Schwefelexposition in Normalemission.

In Abbildung 5.20 sind die HeI-Spektren der Si(111)(Na) Oberfläche vor und nach der Schwefelexposition in Normalemission zu sehen. Die Sekundärelektronenkante des HeI-Spektrums der S-exponierten Oberfläche ist zu niedrigeren Bindungsenergien hin verschoben und im vorderen

Valenzband erscheinen breite Strukturen, die S 3p-Zuständen zugeordnet werden können. Für die Austrittsarbeit ϕ wird ein Wert von 5.12 ± 0.1 eV ermittelt und das aus dem HeII-Spektrum bestimmte Valenzbandmaximum liegt $E_{VBM} = 0.95 \pm 0.1$ eV unterhalb des Fermi-niveaus. Des weiteren resultiert aus den Messungen ein Oberflächendipol von $\Delta\delta = 0.86 \pm 0.1$ eV. Im Vergleich zur S-Adsorption auf Si(111) ohne die Vorbehandlung mit Na erscheint die Si(111)(Na)-S-Oberfläche etwas besser strukturiert zu sein, was auf eine geordnetere Oberfläche unter Anwesenheit von Na schließen läßt. Die Intensität der mittels XPS gemessenen Na 1s-Linie ist für die schwefel-exponierte Si(111)(Na)-Oberfläche mit $I = 1112 \text{ s}^{-1}$ höher als für die reine Si(111)(Na)-Oberfläche mit $I = 771 \text{ s}^{-1}$. Möglicherweise diffundiert doch eine Teil der Na-Atome in durch Sauerstoff gestörte Bereiche des Si-Substrates oder es bilden sich Cluster an den Stufenkanten, die sich nach der S-Adsorption auflösen. Der Na-Auger-Parameters α'_{Na} ändert sich ebenfalls und hat nun den Wert 2063.12 ± 0.1 eV, d.h. die Wertigkeit von Na nimmt ab. Außerdem ist die Linienbreite der Na 1s-Linie bei 1072.5 ± 0.1 eV bei Anwesenheit von Schwefel mit 1.6 ± 0.1 eV deutlich geringer. Dies kann durch einen geänderten Bindungszustand von Na unter Beteiligung von S mit der Folge einer erhöhten Lebensdauer erklärt werden. In Abbildung 5.21 sind die Energiediagramme des Na bedampften Si(111):H-Substrates vor und nach der Schwefel-exposition zu sehen. Anhand der Bandverbiegung und des resultierenden Dipols wird ersichtlich, daß bei der Adsorption von Natrium auf Si(111):H die Elektronen in den Halbleiter injiziert werden, wobei Akzeptor-zustände im p-Silizium aufgefüllt werden und Na ionisiert zurück bleibt. Nach der Schwefel-exposition ändert sich die Situation. Es kommt zu einem Vorzeichenwechsel des Oberflächendipols unter Ausbildung einer Dipolschicht mit Beteiligung von Natrium.

Im Vergleich zur Schwefeladsorption auf ohne Na behandeltem Si-Substrat ist der Oberflächendipol $\Delta\delta$ und die Bandverbiegung $e\Delta V_{bb}$ auf dem mit Na vorbehandelten Substrat etwas stärker ausgeprägt. Eine Erklärung liefern geänderte Bindungsabstände in der Dipolschicht. Die Anpassung der Si 2p-Linie ergibt keinen Hinweis auf eine Si-S-Bindung, d.h. es lassen sich keine Linienbeiträge Si $2p^+$ finden, die den Oxidationszuständen 1+ oder 2+ nach Weser zugeordnet werden können [119]. Es erhöht sich jedoch der Anteil an der Gesamtintensität des um 0.2 ± 0.1 eV zu höheren Bindungsenergien verschobenen, Na-induzierten Dublettbeitrags auf etwa 26 %. Damit läßt sich unter der Annahme einer homogenen Adsorbatschicht aus den Intensitäten der Si $2p^+$ -, Na 1s- und S 2p-Linien und den dazugehörigen Sensitivitätsfaktoren S deren Zusammensetzung mit Hilfe von Gleichung 4.28 zu $\text{SiS}_{0.3\pm0.1}\text{Na}_{1.7\pm0.1}$ bestimmen. Des weiteren kann die Schichtdicke d mit Hilfe der Si $2p^+$ - und Si $2p^0$ -Linienintensitäten und unter der Annahme eines pseudomorphen Wachstums mit $I_S^\infty/I_D^\infty \approx 1/C_{\text{Si}} = 1/(1 - C_{\text{Na}} - C_{\text{S}}) = 2.97 \pm 0.15$ zu 13.5 ± 5.2 Å abgeschätzt werden. Dieser

Wert ist mit Sicherheit zu hoch und erscheint nicht plausibel, d.h. das Modell einer homogenen Adsorbatschicht entspricht nicht den tatsächlichen Gegebenheiten. Es wird vermutet, daß entweder ein Si-S-Na-Schichtsystem vorliegt oder sich Bereiche mit Na und S auf der Oberfläche abwechseln. Außerdem wird ersichtlich, daß bei der Berechnung der Zusammensetzung der Si-S-Na-Schicht im Modell einer homogen Grenzschicht das Na 1s-Signal und das S 2p-Signal über- bzw. unterbewertet wird.

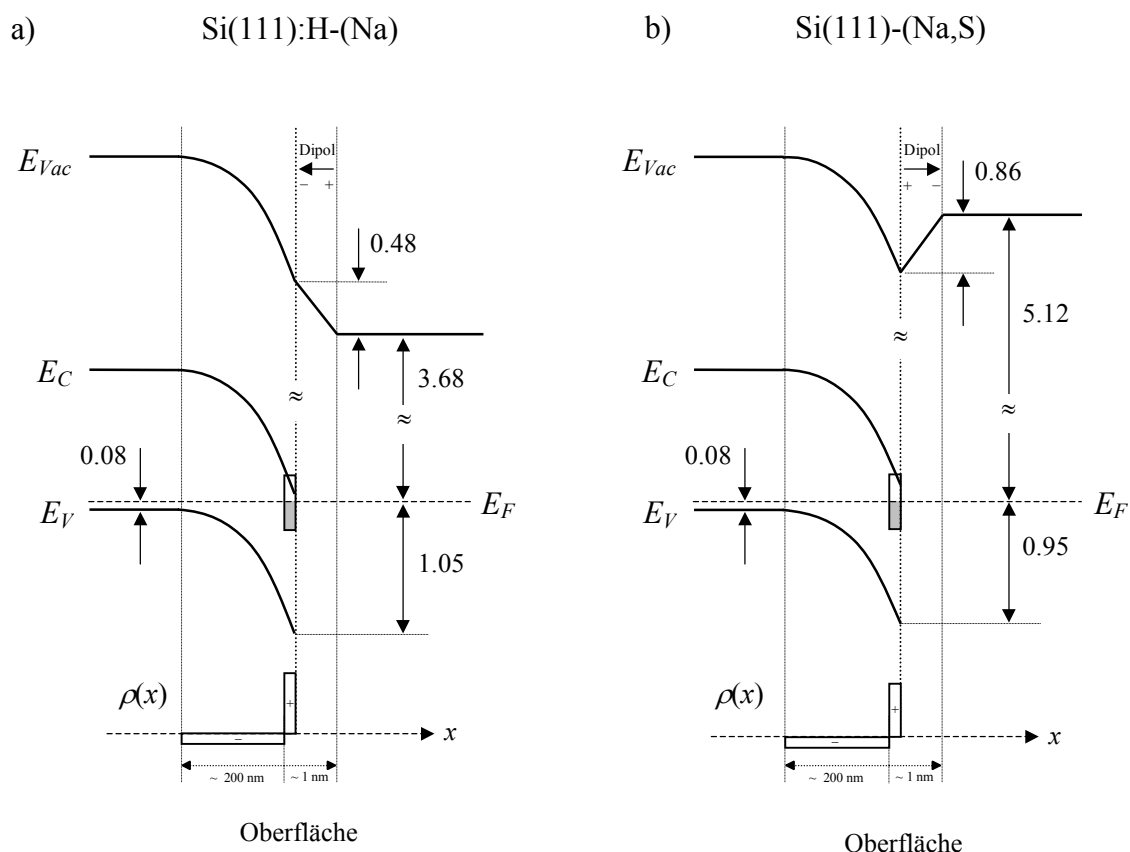


Abbildung 5.21: Schematische Darstellung der Energiediagramme des Na bedampften Si(111)(1x1):H-Substrates a) vor und b) nach der Schwefelexposition. Alle Angaben in [eV]. Zur Anschauung ist die Ladungsverteilung $\rho(x)$ im Halbleiter angegeben.

In Abbildung 5.22 sind die LEED-Bilder des Na bedampften p-Si(111)-Substrates vor und nach der Schwefelexposition zu sehen. Die schwefel-exponierte Si-Oberfläche zeigt einen deutlich schlechteren Kontrast, wobei die Größe der Reflexe unverändert bleibt. Dies bedeutet eine ungeordnetere Substratoberfläche nach der S-Adsorption. Im Vergleich zur Schwefeladsorption auf unbehandeltem Si-Substrat zeigt das LEED-Bild des mit Na vorbehandelten Substrates nach der Schwefeladsorption aber eine deutlich bessere Oberfläche.

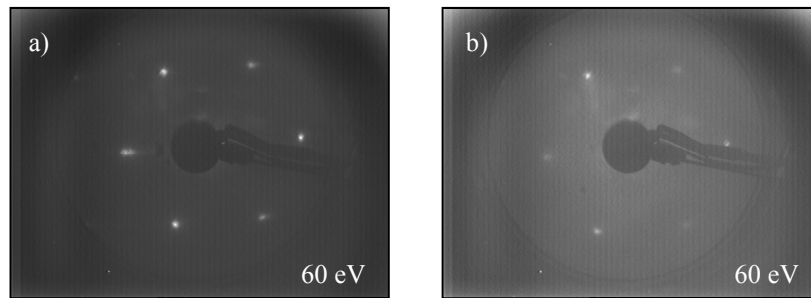


Abbildung 5.22: LEED-Aufnahmen des Na bedampften p-Si(111)(1x1):H Substrates bei 60 keV kinetischer Energie der einfallenden Elektronen a) vor und b) nach der Schwefelexposition.

Zusammenfassung

Es wurde mit Na bedampftes p-Si(111) bei 520 °C dem Schwefelhintergrunddruck in der MBE-Kammer ausgesetzt. Anhand der LEED-Bilder zeigt sich, daß S ungeordnet auf der Si-Oberfläche adsorbiert wird. Die Austrittsarbeit ϕ ergibt sich zu 5.12 ± 0.1 eV und das Valenzbandmaximum liegt bei $E_{VBM} = 0.95 \pm 0.1$ eV. Aus dem Vergleich der Meßwerte von unbehandeltem und behandeltem Substrat wird ein Oberflächendipol von $\Delta\delta = 0.86 \pm 0.1$ eV abgeleitet. Die Ermittlung der Zusammensetzung und der Dicke im Modell einer homogenen Si-S-Na-Schicht führt zu Werten, die nicht plausibel sind. Es wird daher vermutet, daß ein Schichtsystem in der Abfolge Si-S-Na vorliegt. Des weiteren führt die geringere Halbwertsbreite der Na 1s-Linie nach der Schwefelexposition zu der Annahme, daß Natrium einen definierten Bindungszustand auf der Oberfläche besitzt. Die Tatsache, daß die Intensität der Na 1s-Linie nach der Schwefelexposition zunimmt, deutet zudem auf eine schwache Diffusion von Na in das Si-Material hin. Verantwortlich werden dafür die Wasserstoffterminierung, der Einfluß der Stufenkanten sowie Restkontaminationen z.B. an Sauerstoff gemacht. Die strukturelle Qualität des mit Na vorbehandelten Si(111)-Substrats scheint etwas besser zu sein als das unbehandelte Si(111)-Substrat. Wichtig für den nachfolgenden Epitaxieprozeß ist, daß Na auf der Oberfläche vorhanden ist und durch den Schwefel nicht verdrängt wurde. Damit sind die Voraussetzungen geschaffen, um den Einfluß von Na auf das Wachstum von CuInS_2 auf Si(111) näher untersuchen zu können.

5.2.3 Bandanpassung zwischen Si(111)(Na) und CuInS₂

Nachdem der Einfluß von Na und Schwefel auf das Si(111):H-Oberfläche untersucht wurde, erfolgte die schrittweise Bedampfung des Substrates. Dazu wurde dieses zuerst 1 s, dann 9 s, nochmals 10 s und schließlich weitere 80 s in der in Kapitel 5.1.3 beschriebenen Weise bedampft und jeweils zwischen den einzelnen Schritten mittels USP/XPS bzw. LEED vermessen. Bei einer Wachstumsrate von $1.0 \pm 0.1 \text{ Å/s}$ ergibt sich daraus ein CuInS₂-Film mit einer Gesamtdicke von etwa 10 nm. In Abbildung 5.23 sind die UPS/XPS-gemessenen Valenzbandspektren für die einzelnen Schichtdicken zu sehen. Die Sekundärelektronenkante in den HeI-Spektren schiebt mit zunehmender CuInS₂-Schichtdicke zu kleineren Bindungsenergien, wobei der Einsatz des Valenzbandkante kaum variiert. Die Spektren zeigen bis zu einer Schichtdicke von 2.0 nm breite Strukturen, die auf eine noch nicht vollständig mit CuInS₂ bedeckte Si-Oberfläche hindeuten. Erst danach bildet sich das für CuInS₂ typische Valenzband aus mit den Strukturen A bis E. Anhand der XP-Valenzbandspektren wird ersichtlich, daß kein metallisches Indium an der Grenzfläche und an der CuInS₂-Oberfläche vorliegt. Die Ergebnisse der Auswertung der HeI- und HeII-Spektren für die einzelnen Präparationsschritte sind zur Übersicht in Tabelle 5.3 dargestellt.

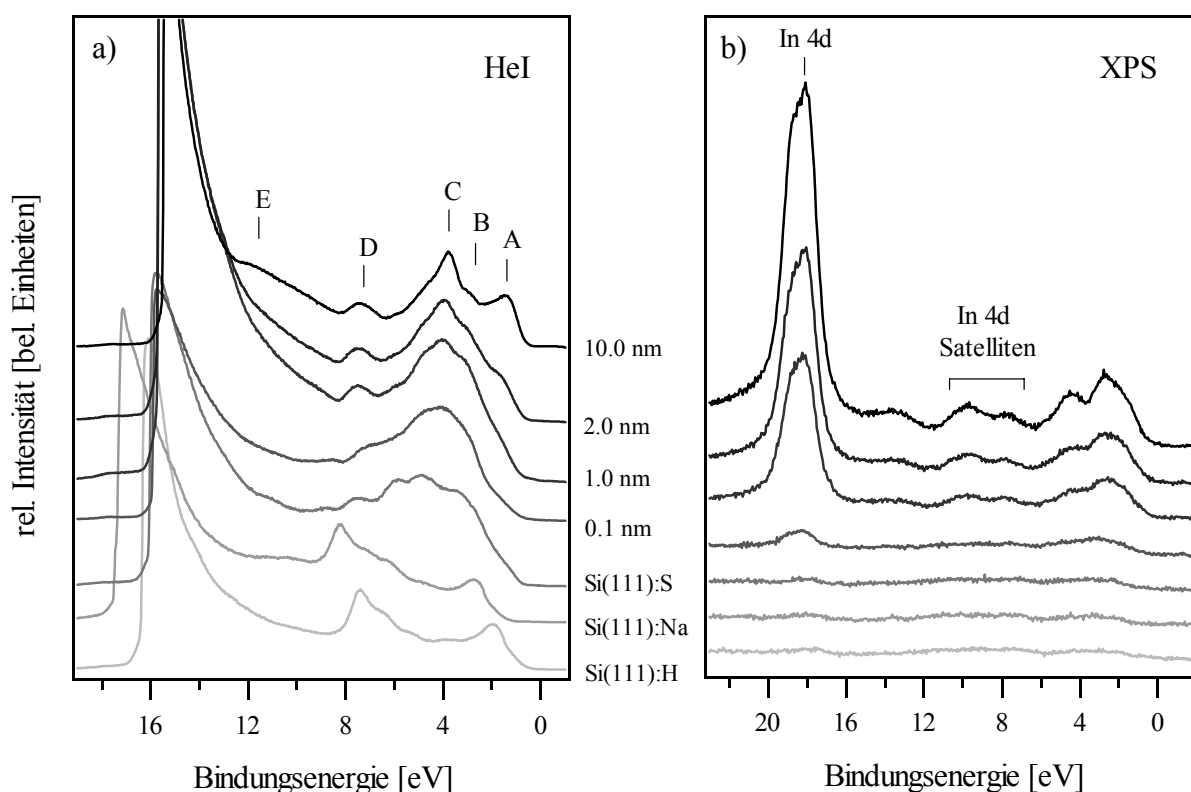


Abbildung 5.23: HeI Spektren a) des schrittweise bedampften Si(111) Substrates und die dazugehörigen XP-Valenzbandspektren b).

Weiter sind in Abbildung 5.24 die XP-Spektren der Si 2p Linie für sämtliche Präparationsschritte zu sehen. Die Si 2p_{3/2} Komponente liegt für die CuInS₂-Präparationen konstant bei höheren Bindungsenergien. Des weiteren sind die Oxidationsstufen 2+ bis 4+ nach Weser [119] eingezeichnet und für die Spektren der CuInS₂-Präparationen grau unterlegt. Anhand der Anpassung von Dublett-Linien zeigt sich, daß alle Si 2p⁺ Komponenten in diesem Bereich um 2.3 ± 0.1 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben sind. Demnach liegen vor allem vierfach oxidierte Si⁴⁺-Atome vor, bei denen als nächste Nachbarn keine Si-Atome mehr vorhanden sind. Erklärt werden kann dies durch Interdiffusion von Si-Atome in den aufwachsenden CuInS₂-Film. Die Auswertung des $I(\text{Si } 2p^+)/I(\text{Si } 2p^0)$ -Verhältnisses über der Schichtdicke bestätigt diesen Sachverhalt, wie in Abbildung 5.25 zu sehen ist. An die Daten wurde eine exponentielle Kurve angepaßt, die mit zunehmender Schichtdicke flacher wird, d.h. die Konzentration an Si⁴⁺-Atomen im CuInS₂-Film nimmt mit zunehmender Schichtdicke ab. Des weiteren wird ersichtlich, daß das Herauslösen von Si-Atome aus dem Substrat einen Durchmischungsbereich der Dicke $d^* = -7.4 \pm 0.1$ Å hinter der ursprünglichen Si(111)-Oberfläche zur Folge hat. In diesem Bereich wird die Bildung einer Grenzflächenphase vermutet, bei der überschüssiges Si in den aufwachsenden Film abgegeben wird.

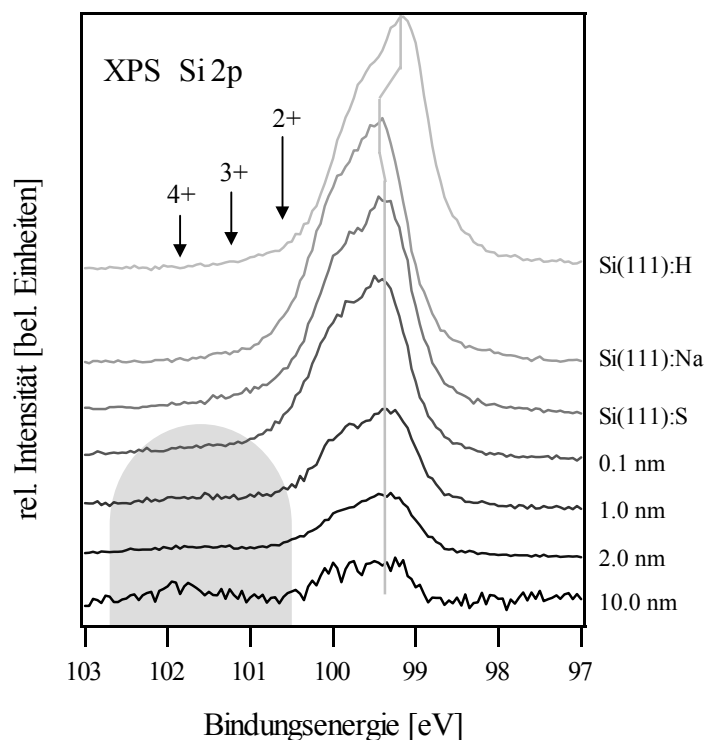


Abbildung 5.24: XP-Spektren der Si 2p Linie für die verschiedenen Bedampfungsschritte. Des weiteren sind die Schwefel induzierten Oxidationszustände 2+ bis 4+ nach Weser [119] eingezeichnet. Dieser Bereich ist für dickere Schichten grau unterlegt.

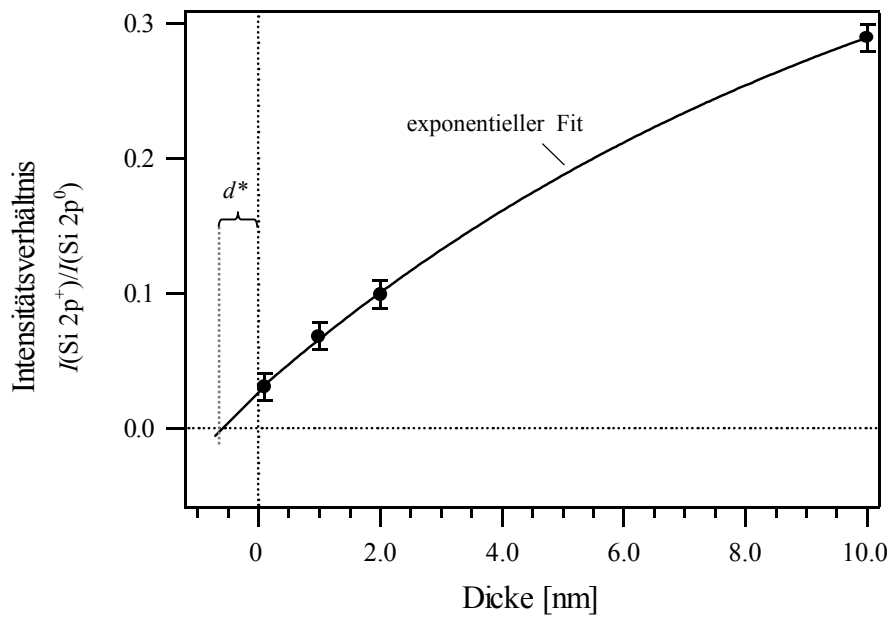


Abbildung 5.25: Intensitätsverhältnisse der Si $2p^+$ und Si $2p^0$ Komponenten aufgetragen über der Dicke. Zusätzlich wurde eine exponentielle Kurve an die Meßpunkte angepaßt, deren Schnittpunkt mit der x-Achse im negativen Bereich bei d^* liegt.

[eV]	Si(111):H	Si(111):Na	Si(111):S	0.1 nm	1.0 nm	2.0 nm	10.0 nm
ϕ	4.81	3.68	5.12	5.27	5.47	5.49	5.58
E_{VBM}	0.40	1.05	0.95	0.81	0.85	0.85	0.80
$E_{\text{Si}2p}$	99.14	99.39	99.31	99.39	99.30	99.31	99.35
$E_{\text{Na}1s}$	-	1072.56	1072.50	1072.55	1072.50	1072.48	1072.51
$E_{\text{S}2p}$	-	-	162.06	162.26	161.91	161.91	161.90
$E_{\text{In}4d}$	-	-	-	18.13	18.06	18.05	18.02
$E_{\text{In}3d}$	-	-	-	444.97	444.90	444.89	444.85
$E_{\text{Cu}2p}$	-	-	-	932.33	932.32	932.31	932.30
$\Delta\delta$	0	-0.48	0.86	0.87	1.11	1.13	1.17

Tabelle 5.3: Übersicht über die experimentellen Werte des Heteroepitaxie-Experiments von CuInS_2 auf mit Na vorbehandeltem p-Si(111):H.

In Abbildung 5.26 sind die XP-Spektren der Na 1s Linie zu sehen. Wie Tabelle 5.2 zu entnehmen ist, ändert sich der Wert der Bindungsenergie mit zunehmender CuInS₂-Bedeckung kaum, wogegen die Intensität ab und die Halbwertsbreite von 1.6 ± 0.1 eV bis 2.8 ± 0.1 eV stetig zunimmt. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Na-Atome im Bereich der Grenzfläche und in den aufwachsenden Film eingebaut werden.

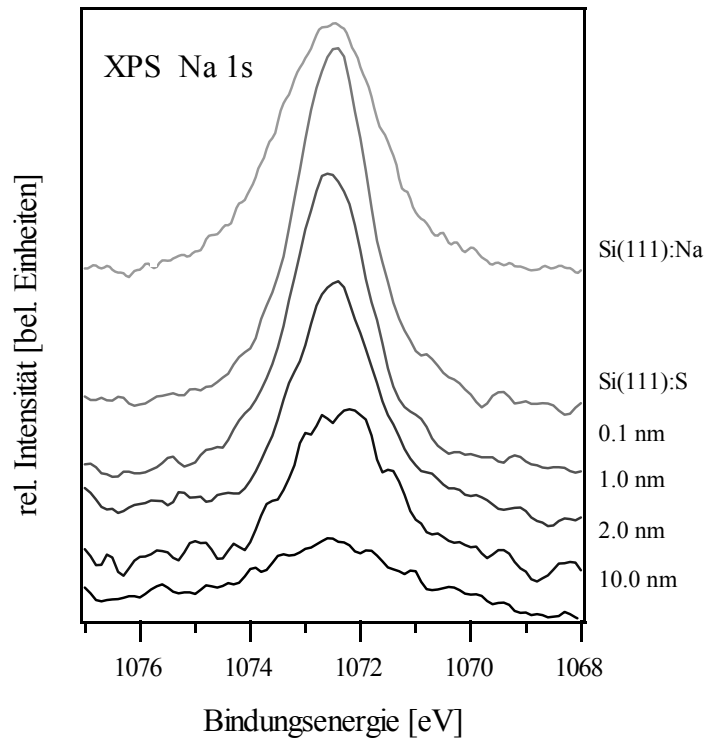


Abbildung 5.26: XP-Spektren der Na 1s Linie für die verschiedenen Bedampfungsschritte.

Abbildung 5.27 zeigt die normierten Cu 2p, In 3d, S 2p, Na 1s und Si 2p Intensitäten aufgetragen über der Dicke. Stellvertretend sind die exponentiellen Fits für die Cu 2p und Si 2p Signale eingezeichnet. Wie zu erwarten ist, nehmen die Intensitäten der Cu 2p, In 3d und S 2p Linien zu und die der Na 1s und Si 2p Linien ab. Aus der Anpassung der einzelnen Linienintensitäten ergeben sich für die mittleren freien Weglängen der Photoelektronen $\lambda_{Si\ 2p} = 1.9 \pm 0.1$ nm, $\lambda_{Na\ 1s} = 2.0 \pm 0.1$ nm, $\lambda_{In\ 3d} = 1.6 \pm 0.1$ nm, $\lambda_{Cu\ 2p} = 1.7 \pm 0.1$ nm und $\lambda_{S\ 2p} = 2.4 \pm 0.1$ nm. Diese Werte weichen deutlich von den experimentell bestimmten Werten in Kapitel 5.13 ab. Es muß daher davon ausgegangen werden, daß größere Schichtdicken notwendig sind, um die mittlere freie Weglänge genau zu bestimmen. Hinzu kommt, daß im Falle des vorgestellten Si(111)/CuInS₂-Schichtsystems mit Fremdphasen oder Interdiffusion zu rechnen ist, so daß die angegebenen Werte nur als Richtwerte verstanden werden können.

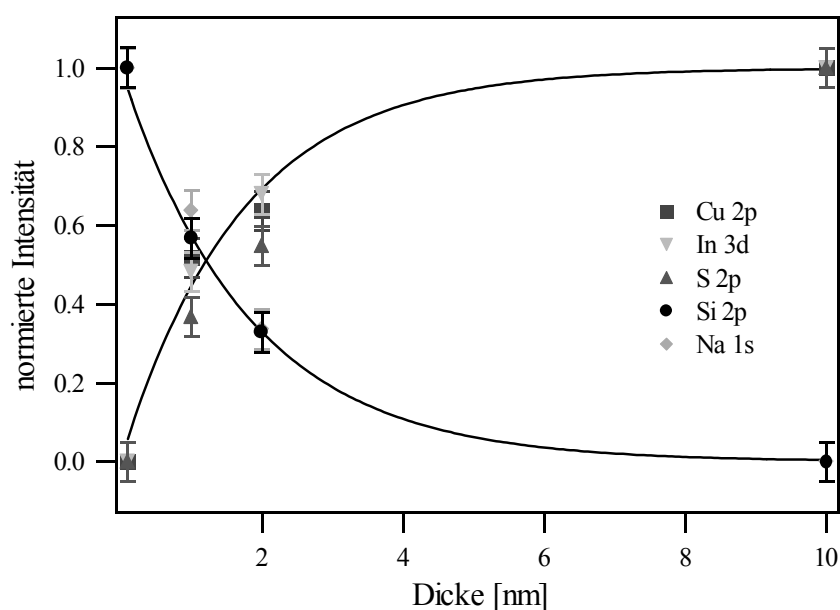


Abbildung 5.27: Normierte Cu 2p, In 3d, S 2p, Na 1s und Si 2p Intensitäten und exponentiell angepaßte Kurven für Cu 2p und Si 2p aufgetragen über der Dicke .

In Abbildung 5.28 werden die LEED-Bilder der einzelnen Präparationsschritte bei einer kinetischen Energie von etwa 60 eV vorgestellt. Nach dem ersten CuInS₂-Bedampfungsschritt (1 s) ist keine geordnete Oberfläche mehr zu erkennen. Erst nach weiteren Bedampfungsschritten bildet sich eine (1x1)-geordnete CuInS₂-Oberfläche aus, die der Sphaleritstruktur zugeordnet werden kann.

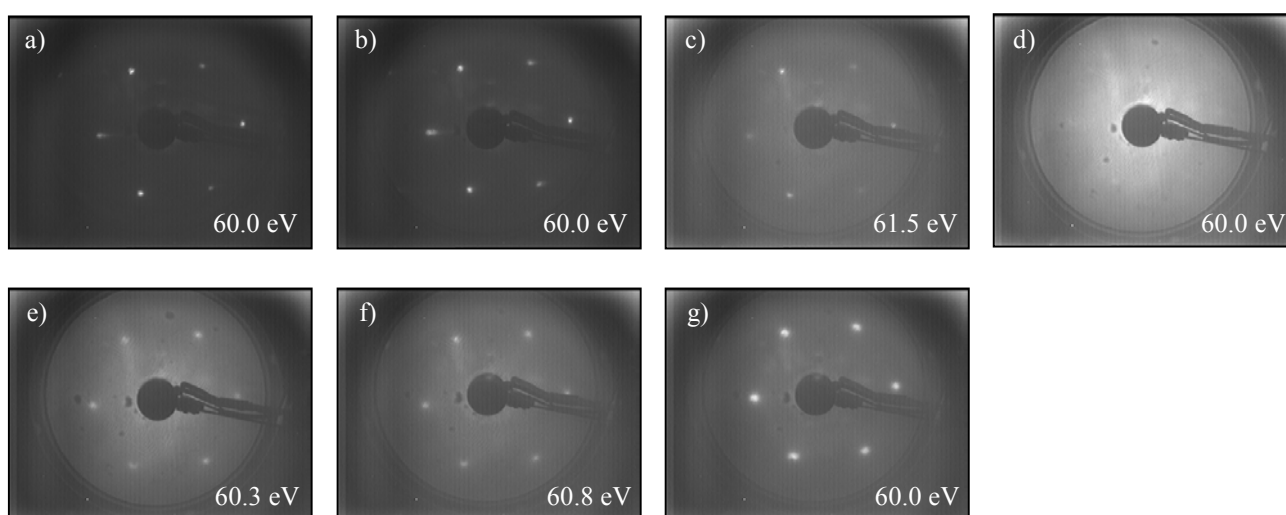


Abbildung 5.28: LEED-Bilder der initiellen Wachstumsphase des CuInS₂-Films, a) Si(111):H, b) Si(111):Na, c) Si(111):S, d) 1s, e) 10s, f) und g) 20s CuInS₂-Wachstum.

Anhand der LEED-Bilder wird klar, daß die initiale Wachstumsphase mit einem Umordnungsprozeß verbunden ist. Vermutlich wird die oberste Lage des Si-Substrates abgetragen und durch Schwefel ersetzt. Es entsteht eine $\text{CuInS}_2(112)$ -A orientierte Wachstumsfläche. Des weiteren fällt auf, daß mit zunehmender Dicke der CuInS_2 -Schicht der Kontrast der LEED-Bilder besser wird. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Keimbildungsphase bis 2 nm Schichtdicke noch nicht vollständig abgeschlossen ist.

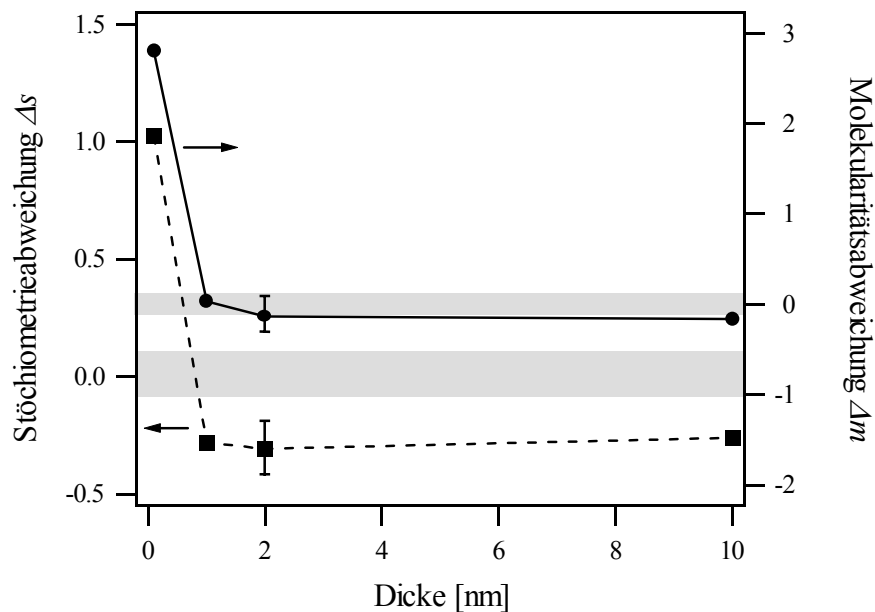


Abbildung 5.29: Stöchiometrie- und Molekularitätsabweichung Δs und Δm aufgetragen über der Dicke. Grau eingezeichnet sind die innerhalb des Meßfehlers liegenden stöchiometrischen Bereiche von CuInS_2 .

Aus den XPS-Linienintensitäten lassen sich die Stöchiometrieverhältnisse an der Filmoberfläche bestimmen. In Abbildung 5.29 ist die Stöchiometrie- und Molekularitätsabweichung Δs und Δm über der Dicke aufgetragen. Es ist deutlich zu sehen, daß der Film nach dem erstem CuInS_2 -Bedampfungsschritt Cu- und S-reich ist und im weiteren Verlauf der Präparation Cu- und S-arm wird. Dies läßt sich anhand von Grenzflächenreaktionen unter Beteiligung von Silizium erklären. Wie im Falle der Bandanpassung von CuInS_2 auf Si(111) ohne die Anwesenheit von Na wird die Bildung einer Cu_2SiS_3 -Grenzflächenphase vorgeschlagen. Zudem fällt im REM-Bild von Abbildung 5.30 auf, daß die Morphologie der Oberfläche nicht, wie für einen In-reichen Film erwartet, feingliedrig, sondern großflächig entlang der Stufenkanten strukturiert ist. Dies kann auf eine erhöhte Oberflächendiffusion der am Wachstumsprozeß beteiligten Atomspezies zurück geführt werden. Es wird vermutet, daß vor allem Cu-Atome davon betroffen sind.

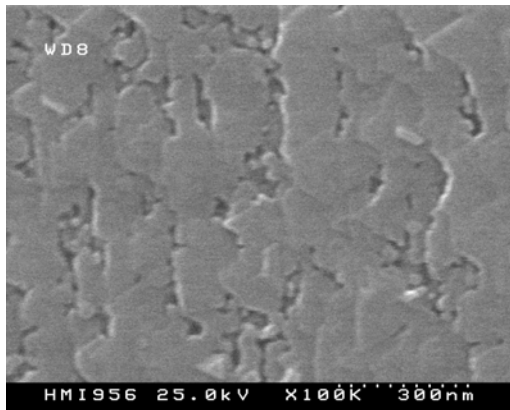


Abbildung 5.30: REM-Aufnahme des 10 nm dicken CuInS₂-Filmes in Draufsicht

Des weiteren läßt sich aus den experimentell bestimmten UPS/XPS-Daten in Tabelle 5.2 die Bandanpassung zwischen p-Si(111)(Na) und CuInS₂(112) bestimmen. Unter der Annahme, daß die Bandverbiegung vornehmlich auf der Si-Seite abfällt (die Si 2p und S 2p Linien haben nahezu konstante Bindungsenergien für alle Präparationsschritte) folgen unter Zuhilfenahme der fundamentalen Bandlücken $E_g^{Si} = 1.12$ eV und $E_g^{CuInS_2} = 1.53$ eV und Gleichungen 4.34 bis 4.38 die

Banddiskontinuitäten $\Delta E_L = 0.56 \pm 0.05$ eV und $\Delta E_V = -0.15 \pm 0.05$ eV. Der Grenzflächendipol wird zu $\Delta\delta = 1.17 \pm 0.05$ eV und die Elektronenaffinität für CuInS₂ zu $\chi = 4.85 \pm 0.05$ eV ermittelt.

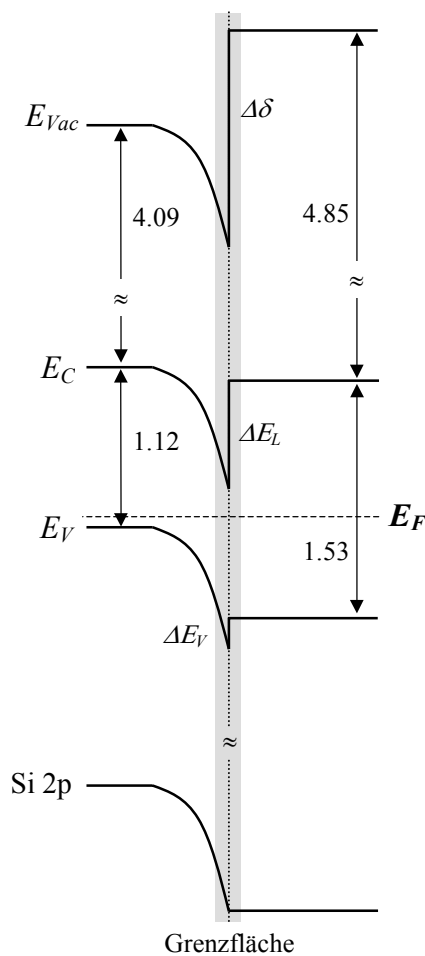


Abbildung 5.31: Bandanpassung des Si(111)/CuInS₂ Heterokontakts. Alle Angaben in [eV]. Der grauunterlegte Bereich deutet die gestörte Grenzfläche an.

Damit sind die Ergebnisse der Bandanpassung bei Anwesenheit von Na vergleichbar mit den Ergebnissen der Bandanpassung zwischen CuInS_2 und $\text{Si}(111)$ ohne die Beteiligung von Na, d.h. der Einfluß von Na auf den $\text{Si}(111)/\text{CuInS}_2$ -Heteroübergang ist anhand von UPS/XPS-Messungen nicht eindeutig nachweisbar. Vielmehr muß davon ausgegangen werden, daß Na die Wachstums- kinetik beeinflusst und damit die Morphologie des CuInS_2 -Filmes bestimmt. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß ein Großteil von Na an der Grenzfläche bleibt und somit der Einfluß auf das Wachstum mit zunehmender Schichtdicke geringer wird. Auf der anderen Seite deuten die LEED-Bilder auf eine bessere Schichtqualität bei Anwesenheit von Na hin. Möglicherweise fungiert Na als Diffusionssperre und verhindert ein stärkeres Eindringen von Cu in das Si-Volumenmaterial. Die in beiden Experimenten nahezu identisch bestimmte Größe d^* (Abbildung 5.25) spricht jedoch dagegen. Es muß davon ausgegangen werden, daß in beiden Fällen (mit oder ohne Na) ein Umordnungsprozeß in der initiellen Wachstumsphase stattfindet. Dabei kommt es, unabhängig davon, ob Na vorhanden ist oder nicht zu Interdiffusion oder zur Bildung einer Cu-reichen Grenzflächenphase.

Zusammenfassung:

Es wurden die initiellen Wachstumsschritte von nahstöchiometrischem, leicht In-reichen CuInS_2 auf mit Na vorbehandeltem p-Si(111) untersucht. Dabei wird ein, im Vergleich zur Präparation auf Na-freiem Substrat ähnliches Verhalten festgestellt. Die $\text{Si}(111)/\text{CuInS}_2$ -Grenzfläche ist zunächst Cu- bzw. S-reich und es diffundiert Si in den CuInS_2 -Film, welches aus der obersten Si-Lage heraus gelöst und durch Schwefel ersetzt wird. Andererseits zeigt sich, daß die Na-behandelte $\text{Si}(111)$ -Oberfläche nach der Schwefelexposition keine $\text{Si } 2p^{1+/2+}$ -Linienkomponente aufweist. Aus den XPS-Signalen der Na 1s Linie kann geschlossen werden, daß ein Großteil der Na-Atome im Bereich der Grenzfläche bleibt, d.h. Na diffundiert nur schwach in den CuInS_2 -Film. Anhand von REM-Aufnahmen werden großflächige Strukturen an der Oberfläche gefunden, die jedoch keine Symmetrien erkennen lassen. Es wird vermutet, daß Na die Oberflächendiffusion erhöht. Eine mögliche Erklärung liefert die Absenkung der Bindungsenergie an den Rändern der CuInS_2 -Keime durch benachbarte Na-Defekte. Aus der Bandanpassung folgen die Banddiskontinuitäten $\Delta E_L = 0.56 \pm 0.05 \text{ eV}$ bzw. $\Delta E_V = -0.15 \pm 0.05 \text{ eV}$ und ein Grenzflächendipol $\Delta\delta = 1.17 \pm 0.05 \text{ eV}$. Dieser kann auf einen strukturellen Dipol der $\text{CuInS}_2(112)$ -Oberfläche zurückgeführt werden. Die Bandverbiegung auf der Silizium-Seite deutet auf eine hohe Anzahl an Grenzflächenzuständen hin, möglicherweise verursacht durch eine Cu_2SiS_3 -Grenzflächenphase.

6 Präparation epitaktischer CuInS₂-Schichten auf Silizium

6.1 Wachstum von CuInS₂ auf Si(111)

Im folgenden Kapitel wird das Filmwachstums von CuInS₂ auf p-Si(111):H Substrat mit 4° Fehl-orientierung untersucht. Von besonderem Interesse ist dabei der Einfluß der Stöchiometrie auf die Nukleation. Danach folgt die Behandlung der Stöchiometrieabhängigkeit des Wachstums dünner Schichten im allgemeinen. Dabei wurden zum einen die Flußraten der Metallquellen bei gleich bleibender Substrattemperatur verändert und zum anderen die Substrattemperatur bei gleich bleibenden Flußraten der Quellen. Die Ergebnisse werden in einzelnen Unterkapiteln vorgestellt.

6.1.1 Nukleation

In Kapitel 5.1 wurde die Bandanpassung eines stöchiometrischen, leicht In-reichen CuInS₂-Films auf p-Si(111) untersucht. Im Gegensatz dazu wird in diesem Kapitel der Einfluß der Variation der Molekularitätsabweichung Δm auf das initiale Wachstum behandelt. Dazu wurden zwei dünne CuInS₂-Filme (P064, P065) auf H-terminiertem p-Si(111) (S2) bei unterschiedlicher In-Flußrate ($\Delta T_{In} = 10$ °C) im nahstöchiometrischen Bereich bei einer Substrattemperatur von $T_{Sub} = 520$ °C präpariert. Die Wachstumsdauer lag bei 15 s. Mit einer Wachstumsrate von $G = 1.0 \pm 0.2$ Å/s ergibt sich daraus eine Filmdicke von etwa 1.5 nm. Abbildung 6.1 zeigt die UPS/XPS-Daten der beiden Proben. Die Auswertung der mittels XPS aufgenommenen Cu 2p und In 3d Linien ergibt leicht In-reiche Filme, wobei P065 im stöchiometrischen Bereich liegt. Des weiteren sind die Werte der Molekularitätsabweichung qualitativ in Übereinstimmung mit den Valenzbandabständen, die für P064 $E_{VBM} = 1.21 \pm 0.1$ eV und für P065 $E_{VBM} = 0.93 \pm 0.1$ eV ergeben. Aus den HeII-Spektren wird ersichtlich, daß sich mit zunehmendem Cu-Gehalt der Anteil an Photoelektronen aus nicht-bindenden Cu 3d Zuständen (B) erhöht. Außerdem sind die In 4d Satelliten, die durch zusätzliche HeII _{β} - und HeII _{γ} -Anregung verursacht werden bei etwa 10 bzw. 7 eV zu sehen. Die Anpassung einer Dublettstruktur an den HeII _{β} -Satelliten ($h\nu = 48.38$ eV) bezüglich des Fermi-niveaus E_F ergibt für P064 eine Verschiebung von $\Delta E = -0.15 \pm 0.05$ eV gegenüber P065. Diese chemische Verschiebung läßt sich z.B. mit einer zusätzlichen In²⁺S₂²⁻-Oberflächenphase erklären, bei der die Oxidationszahl gegenüber Cu¹⁺In³⁺S₂²⁻ oder Cu¹⁺In₅³⁺S₈²⁻ um eins erniedrigt ist. Aus der Lage der In 4d Peaks in den XPS-Valenzbändern (VB) kann metallisches Indium in beiden Filmen ausgeschlossen werden. Weiter ist in der rechten Flanke der Si 2p Linie deutlich die Si 2p³⁺-Komponente der Silizium-Grenzflächenatome zu sehen.

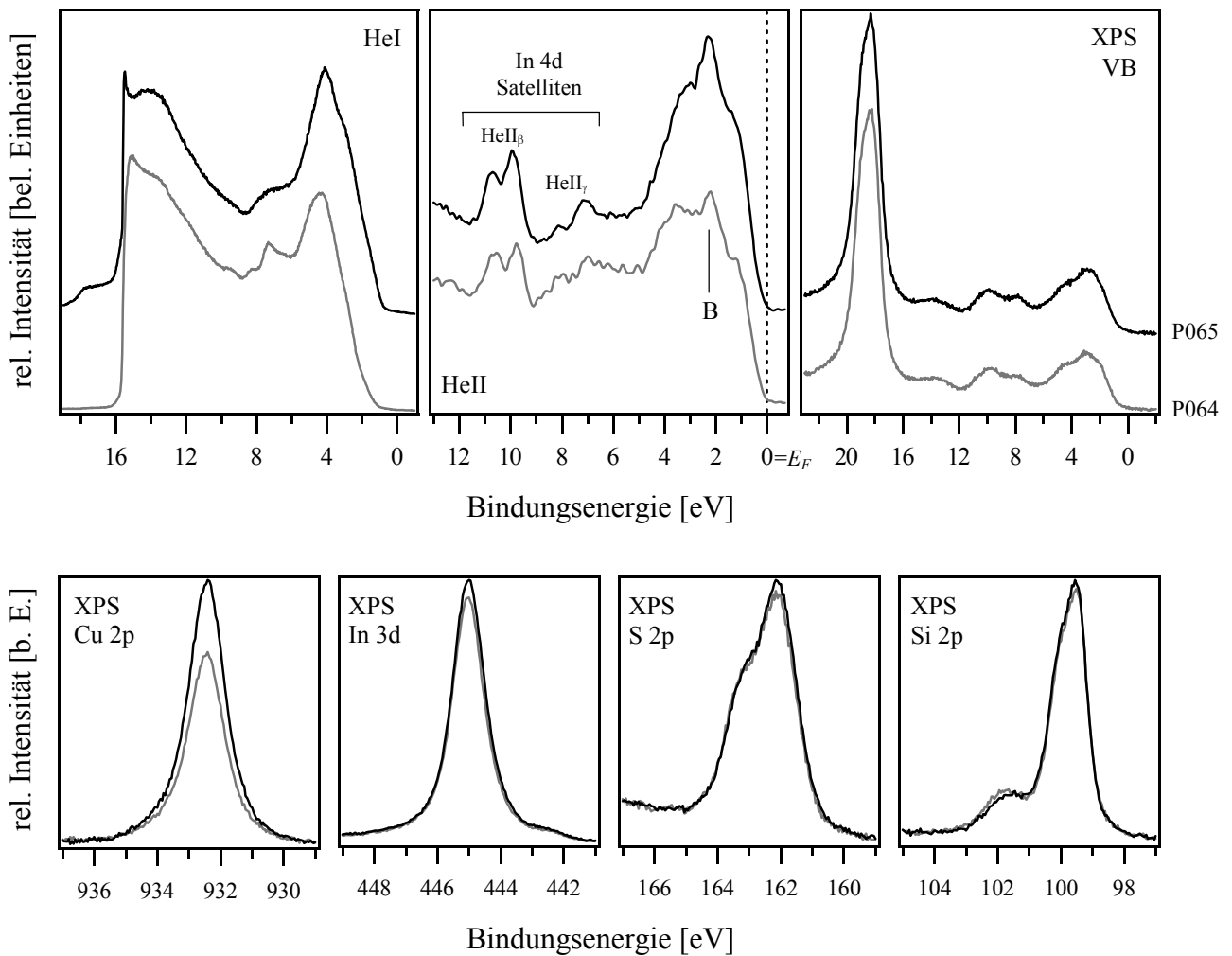


Abbildung 6.1: XP- und UP-Spektren zweier 1.5 nm dicker, bei $T_{Sub} = 520$ °C präparierter CuInS₂-Filme (P064, P065). Die mittels XPS gemessene Molekularitätsabweichung Δm beträgt -0.33 ± 0.1 (P064) und -0.12 ± 0.1 (P065).

Aus der Auswertung der XPS-Linienintensitäten folgt, daß das S 2p zu In 3d Verhältnis nahezu konstant bleibt, wogegen sich das S 2p zu Cu 2p Verhältnis stark ändert. Es fällt jedoch auf, daß die In 3d bzw. S 2p Intensitäten an der Oberfläche unverändert bleiben, wogegen die Cu 2p Intensität deutlich abnimmt, obwohl die In-Flußrate bei gleichbleibender Cu-Flußrate erhöht wurde. Dieses Phänomen läßt sich nur durch den Einbau stöchiometrieabhängiger Defekte oder die Bildung zusätzlicher Phasen erklären. Im vorliegenden Fall wird der Einbau von Cu-Leerstellen favorisiert, da erstens die LEED-Aufnahmen (Abbildung 6.2) keine Änderung der Symmetrie erkennen lassen und zweitens der Kontrast für den Cu-reicheren Film (P065) etwas besser ist. Die gleichzeitige Bildung einer CuIn₅S₈ Phase kann nicht ausgeschlossen werden; es muß jedoch davon ausgegangen werden, daß es sich dabei um einen Volumenprozeß handelt.

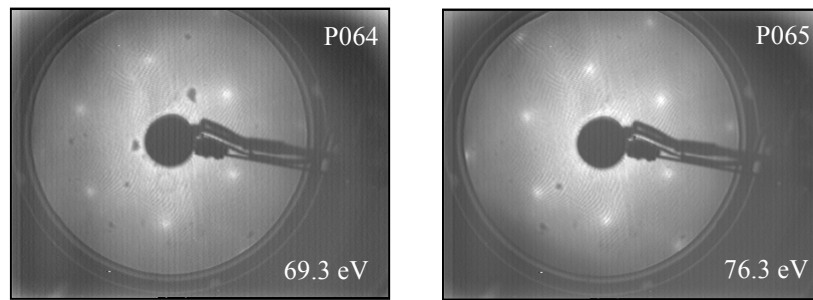


Abbildung 6.2: LEED-Aufnahmen der beiden nahstöchiometrischen CuInS₂-Filme bei etwa 70 eV kinetischer Energie der gebeugten Elektronen.

Eine etwas differenziertere Beschreibung ergeben AFM-Bilder, die ex-situ bei Raumtemperatur mit einem Nanoscope III Mikroskop der Firma Digital Instruments aufgenommen wurden.

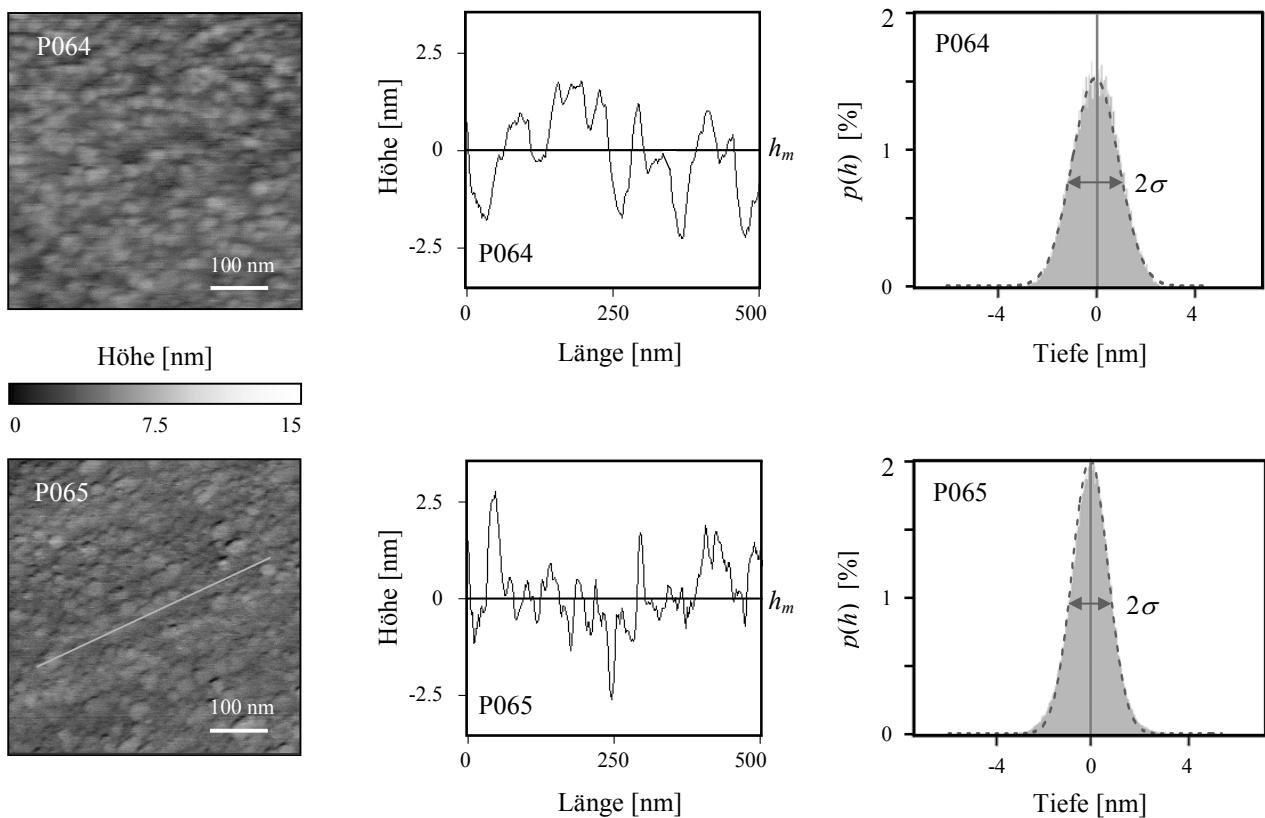


Abbildung 6.3: AFM-Bilder, Höhenprofil und normierte Höhenverteilung $p(h)$ der beiden Filme P064 und P065. Zusätzlich ist im AFM-Bild von P065 eine Linie eingezeichnet, die eine Vorzugsorientierung der Keime im Film andeutet.

In Abbildung 6.3 sind die AFM-Bilder der beiden Proben und ihre Höhenverteilungen zu sehen. Es sind keimartige Strukturen mit einer lateralen Ausdehnung von bis zu 30 nm zu erkennen. Für die Cu-reicherer Probe P065 sind die Keime deutlich bevorzugt in eine Richtung orientiert. Es ist

anzunehmen, daß die CuInS_2 -Keime entlang der Stufenkanten in $[1\bar{1}0]$ -Richtung des um 4° in $[11\bar{2}]$ -Richtung fehlorientierten Substrates aufwachsen. Daraus läßt sich ableiten, daß die Oberflächendiffusion der Cu- oder In-Adatome auf dem Substrat mit zunehmendem Cu-Gehalt erhöht wird. Als Folge erreichen diese Atome die Stufenkanten und werden dort aufgrund des höheren potentiellen Energiegewinns durch Absättigung mehrerer freier Bindungen bevorzugt eingebaut. Es ist am wahrscheinlichsten, daß Cu-Atome mit ihrer hohen Mobilität den Oberflächendiffusionsvorgang bestimmen [66, 67]. In Abbildung 6.4 ist dieser Prozeß schematisch unter idealisierten Voraussetzungen für ein kubisches System mit vierzähliger Oberflächensymmetrie dargestellt. Es sind deutlich zwei Effekte zu erkennen, die das Wachstum der ersten Lage beeinflussen. Erstens, die Keimbildungsrate ist an den Stufenkanten erhöht und zweitens ist dort das laterale Wachstum in einer Richtung gehemmt, so daß es zu einer Abweichung von einer quadratischen hin zu einer, entlang der Stufenkanten gestreckten Keimform kommt. Das selbe Modell läßt sich auch auf Systeme mit drei- bzw. sechszähliger Oberflächensymmetrie, wie das $\text{Si}(111)/\text{CuInS}_2$ -System übertragen.

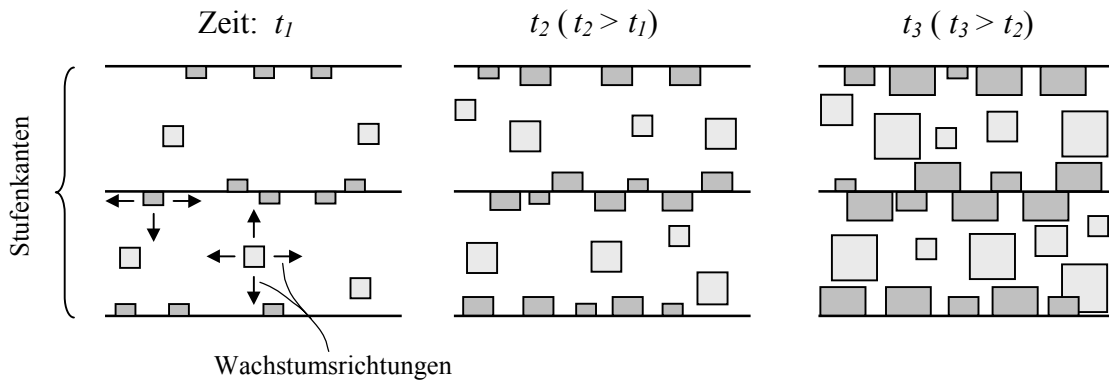


Abbildung 6.4: Idealisiertes Modell der Keimbildung an Stufenkanten für die erste Lage in einem kubischen System und für die unterschiedlichen Wachstumszeiten t_1 , t_2 und t_3 . Das laterale Wachstum erfolgt in zwei Hauptrichtungen (parallel zur Stufenkante und senkrecht dazu). Hellgrau eingezeichnet sind die Flächenkeime und dunkelgrau eingezeichnet sind die Keime an den Stufenkanten.

Die Oberflächeneigenschaften wurden mit Hilfe des zum AFM-Mikroskop gehörenden Auswerteprogramms analysiert. Ausgangspunkt ist die zweidimensionale Höhenfunktion der abgetasteten Oberfläche mit dem Mittelwert h_m als Bezugshöhe. Diese wird, wie den Höhenprofilen (repräsentative Schnitte) in Abbildung 6.3 zu entnehmen ist per Definition auf Null gesetzt [130]. Als mittlere, quadratische Abweichung R_q (engl. *RMS: root mean square*) ergibt sich aus den AFM-Daten für P064 ein Wert von $R_q = 1.05 \text{ nm}$ und für P065 ein Wert von $R_q = 0.88 \text{ nm}$, d.h. die Höhenunterschiede des Cu-reicheren Films streuen weniger stark als im Cu-ärmeren Film. Des

weiteren ist im Falle einer gaußförmigen Höhenverteilungsfunktion $p(h)$ der RMS-Wert R_q der Oberfläche identisch mit der Standardabweichung σ der Verteilungsfunktion $p(h)$. Wie jedoch aus Abbildung 6.3 ersichtlich ist, führt die Anpassung einer Gaußkurve nur für P064 zu einem befriedigenden Ergebnis, nicht aber für P065. Das Histogramm von P065 weist an den unteren Flanken deutliche Abweichungen gegenüber der gaußförmigen Anpassung auf. Nach Kendall und Stuart sind Meßgrößen im allgemeinen gaußverteilt, wenn sie von unabhängigen, physikalischen Prozessen verursacht werden [218]. Für P064 bedeutet dies, daß sich die Oberflächenkeime unabhängig von einander auf dem Substrat entwickeln, ohne daß es zu einer Häufung entlang der Stufenkanten kommt, wogegen für P065 die statistische Unabhängigkeit des Keimbildungsprozesses durch Akkumulation entlang der Stufenkanten aufgehoben wird. Des weiteren ergibt der Vergleich der aus RBS-Messungen gewonnenen nominellen Schichtdicke von 1.5 nm mit den R_q -Werten der AFM-Messungen für beide Filme eine geschlossene CuInS_2 -Bedeckung, wobei ein 3-dimensionaler Wachstumsmodus angenommen werden muß. Dieser ist jedoch für die In-reichere Probe P064 etwas stärker ausgeprägt als für P065. Es muß angenommen werden, daß der Einbau von Fremdphasen zu einer erhöhten Verspannung an der Grenzfläche aufgrund einer höheren Gitterfehlانpassung führt. So ist z.B. für CuIn_5S_8 bekannt, daß es als kubischer Halbleiter mit einem Gitterparameter von $a = 10.068 \text{ \AA}$ und einer Bandlücke von $E_g = 1.3 \text{ eV}$ in normaler Spinellstruktur kristallisiert, wobei die Schwefelatome das fcc-Gitter bilden, in dessen Tetraeder- bzw. Oktaederlücken die Kationen der Stöchiometrie entsprechend eingebettet sind [39, 219]. Ein 2-dimensionaler Wachstumsmodus ist daher innerhalb des Homogenitätsbereiches des Cu-In-S-Systems, bei der CuInS_2 als phasenreine Verbindung vorliegt am wahrscheinlichsten.

Zusammenfassung:

Es wurden zwei 1.5 nm dicke Filme unterschiedlicher Stöchiometrie auf einem p-Si(111):H Substrat mit 4° Fehlorientierung präpariert und mittels UPS/XPS- bzw. LEED-Methoden untersucht. Die XPS-Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß eine Erhöhung der In-Konzentration in der Gasphase direkt zu einer Erhöhung der Konzentration an Cu-Leerstellen im Kristall führt. Außerdem ergibt sich aus der Lage der In4d-Satelliten der Hinweis auf eine zusätzlichen In-reichen Oberflächenphase oder Terminierung, bei der die In-Atome eine etwas geringere Wertigkeit besitzen. Denkbar sind die Verbindungen InS , $\text{In}_{2.8}\text{S}$ oder In_6S_7 . Des weiteren konnte anhand von AFM-Bildern gezeigt werden, daß der Cu-reichere Film im Gegensatz zum Cu-ärmeren Film orientiert, entlang der Stufenkanten des Substrates aufwächst. Es wird vermutet, daß eine Erhöhung der Cu-Konzentration eine erhöhte Oberflächendiffusion zur Folge hat

6.1.2 Einfluß der Stöchiometrie

Im folgenden Kapitel wird der Einfluß der Änderung der Molekularitätsabweichung Δm auf das Wachstum der CuInS_2 -Schichten untersucht. Dazu wurden drei p-Si(111):H-Substrate (S2) unter Variation der In-Flußrate ($T_{In} = 810, 800$ und 795 °C) 30 min lang bei Substrattemperaturen von 520 °C bedampft (P061, P060 und P062), woraus sich eine nominelle CuInS_2 -Schichtdicke von etwa 180 nm ergibt. Parallel zum Herstellungsprozeß wurden in Echtzeit Reflexions- und Streulichtsignale aufgenommen.

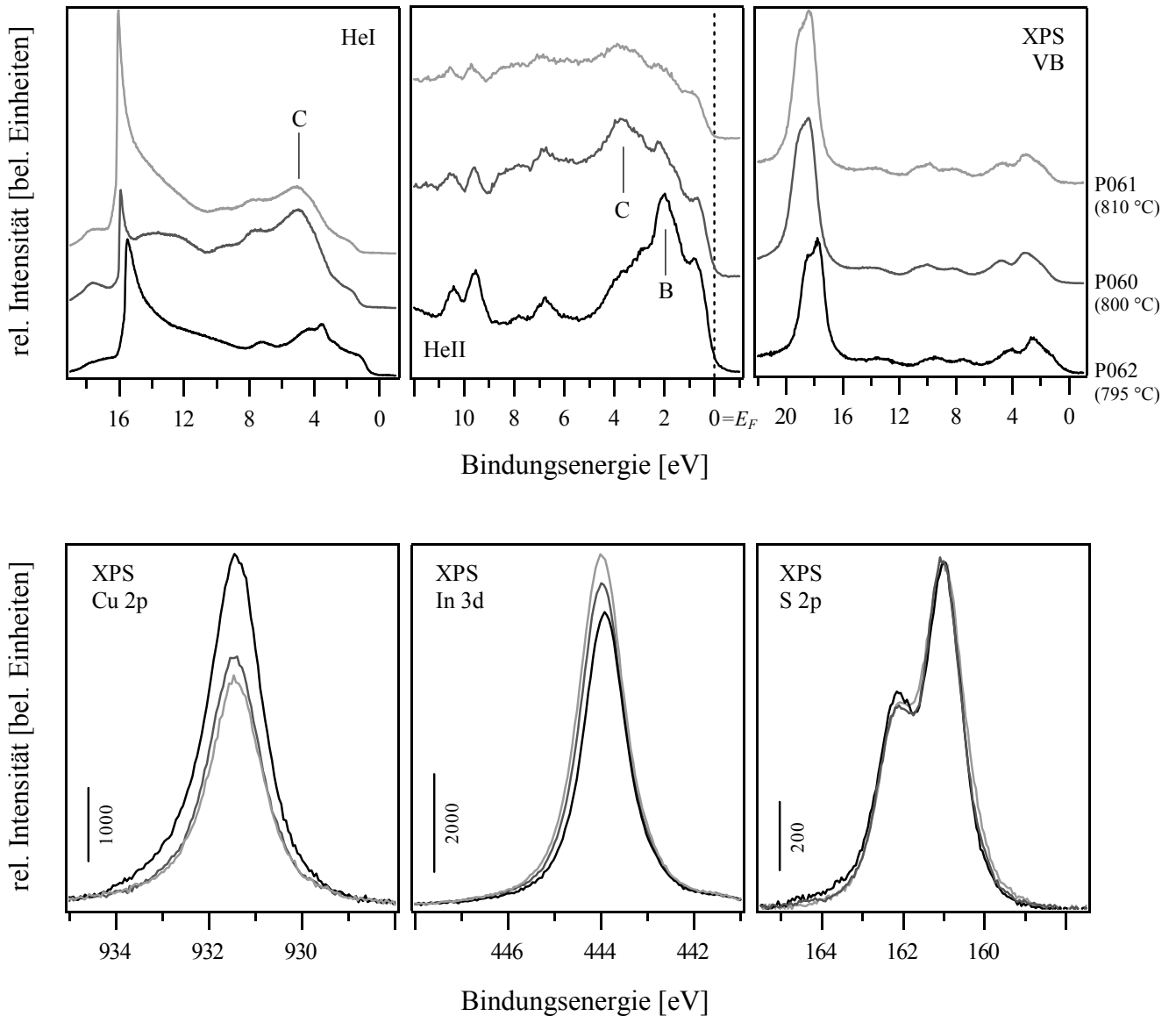


Abbildung 6.5: XP- und UP-Spektren der bei $T_{Sub} = 520$ °C präparierten CuInS_2 -Schichten P060, P061 und P062 (Depositionszeit 30 min). Die mittels XPS gemessene Molekularitätsabweichung Δm liegt bei -0.36 ± 0.1 (P060), -0.47 ± 0.1 (P061) und -0.01 ± 0.1 (P062). Die Lage der XPS-Peaks bezieht sich für alle Proben auf den Einsatz an der vorderen Valenzbandkante, d.h. $E_{VBM} = E_F = 0$.

Abbildung 6.5 zeigt die UPS/XPS-Daten der Proben. Aus den HeII-Spektren ergeben sich Valenzbandabstände E_{VBM} von 1.18 ± 0.1 eV für P060, 1.16 ± 0.1 eV für P061 und 0.62 ± 0.1 eV für P062. Des weiteren wird deutlich, daß sich mit zunehmender In-Konzentration die Intensitätsverhältnisse der Strukturen B und C stark ändern. Auch in den HeI-Spektren erscheint die mit C gekennzeichnete Struktur als sehr breite und überhöhte Linie. Aus dem Einsatz der Sekundärelektronenkante wird ersichtlich, daß mit zunehmendem In-Gehalt die Spektren zu höheren Bindungsenergien verschoben werden. Die Auswertung der XP-Spektren ergibt für die Molekularitätsabweichung Δm Werte von -0.36 ± 0.1 (P060), -0.47 ± 0.1 (P061) und -0.01 ± 0.1 (P062) und für die Stöchiometrieabweichung Δs Werte von -0.24 ± 0.1 (P060), -0.28 ± 0.1 (P061) und -0.23 ± 0.1 (P062). Es zeigt sich, daß alle Filme im nahstöchiometrischen Bereich liegen, wobei in der Probe P062 das Cu/In-Verhältnis ausgeglichen ist. Auffällig ist, daß die ermittelten Stöchiometrieabweichungen negativ und nahezu konstant sind. Dies weist darauf hin, daß der angenommene Sensitivitätsfaktor für Schwefel S_S zu klein ist, zumal das S-Angebot bei den gegebenen Präparationsbedingungen deutlich über dem von Cu oder In liegt. Es scheint, als ob die Phasenbildung an der Oberfläche der Schichten auf oder parallel zum $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$ -Schnitt verläuft.

Weiter sind in Abbildung 6.6 die LEED-Bilder der Filme P060 bis P062 zu sehen. Der Kontrast und die Schärfe der Spots nimmt von links nach rechts zu, d.h. mit zunehmendem Cu-Gehalt verbessert sich die Kristallinität der Oberfläche. Außerdem zeigen sich im LEED-Bild von P062 schwach ausgeprägte Spots zwischen den Hauptreflexen, die auf eine geordnete (2x1)-Oberflächenstruktur hindeuten.

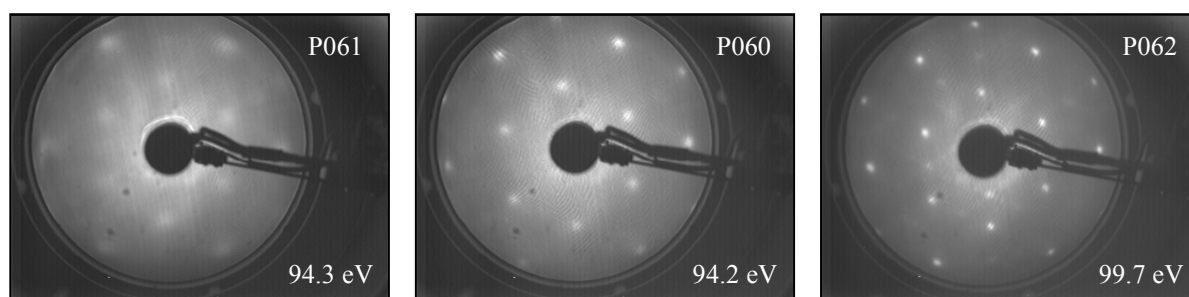


Abbildung 6.6: LEED-Aufnahmen der Schichten P060 bis P062 bei etwa 95 eV kinetischer Energie der einfallenden Elektronen.

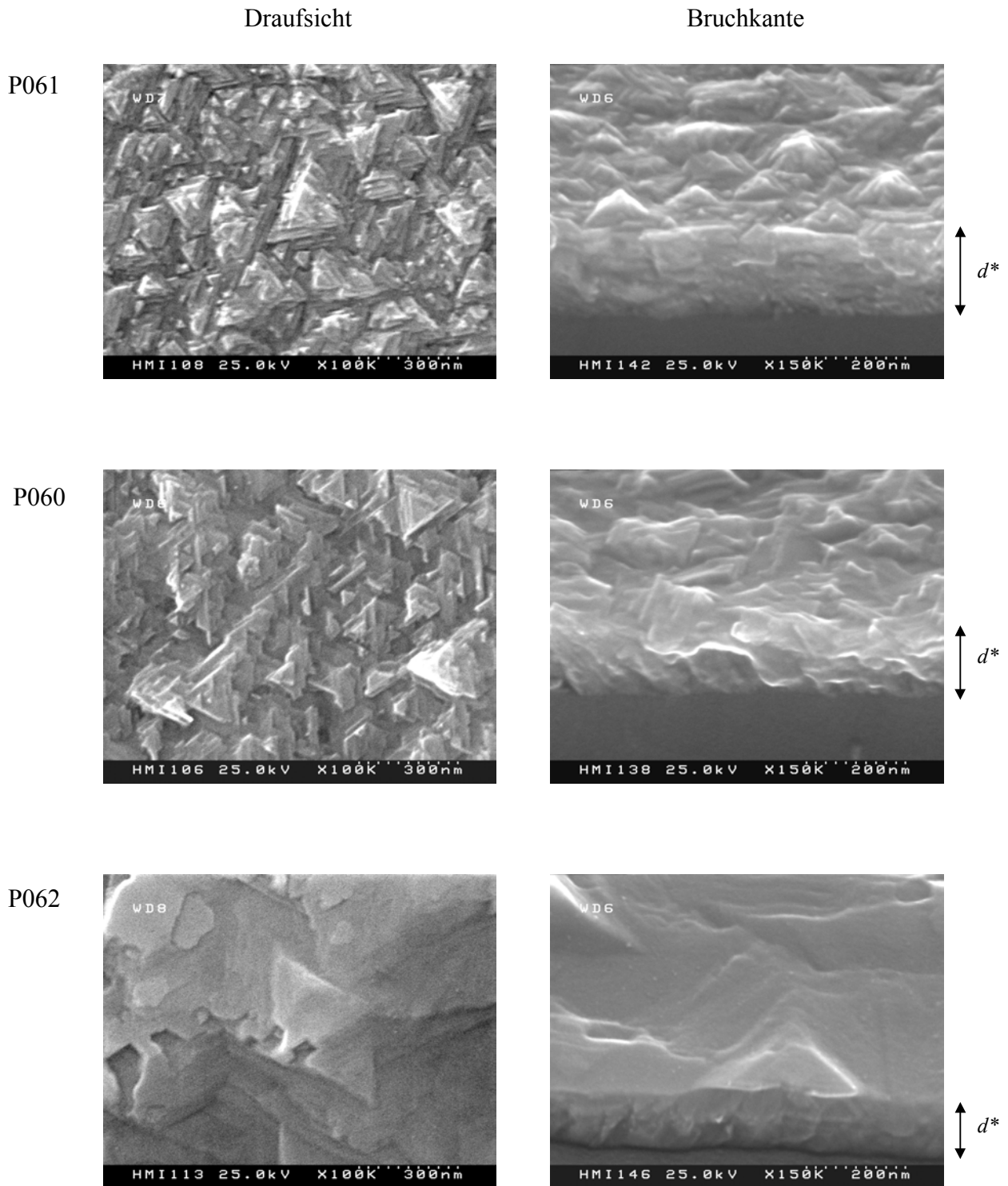


Abbildung 6.7: REM-Aufnahmen der Filme P060 bis P062 in Draufsicht und von der Bruchkante (70° gegen die Horizontale geneigt) jeweils in der selben Vergrößerung. Rechts ist die Projektion der Bruchkantenhöhe d^* eingezeichnet, aus der sich die Schichtdicke zu $d = d^* \cdot \sin^{-1}(70^\circ)$ ableiten läßt.

Aus den REM-Aufnahmen der Proben in Abbildung 6.7 ergibt sich ein konsistentes Bild. So zeigt die In-reichste Probe P061 die feingliedrigsten Strukturen, die sich für P060 langsam auflösen und für P062 nahezu verschwinden. Des weiteren kann aufgrund der gleichseitigen Dreiecke auf ein gehemmtes 3-dimensionales Wachstum geschlossen werden, wobei die unterschiedliche Orientierung durch das Auftreten von Zwillingen verursacht wird. Dies läßt sich auf den Einfluß des Substrates während der initiellen Wachstumsphase zurückführen. So ist im In-reichen Präparationsregime die Wahrscheinlichkeit größer, daß die Keime unabhängig voneinander in Zwillingsorientierung auf den Stufenflächen des Substrates aufwachsen. Dagegen erscheint im Cu-reichen Präparationsregime die Oberflächendiffusion erhöht, d.h. die Adatome erreichen mit einer höheren Wahrscheinlichkeit die Stufenkanten des Substrates. Diese üben einen ordnenden Einfluß aus, so daß die Bildung von Zwillingen unterdrückt wird. Die Aufnahmen der Bruchkanten unter einem Winkel von etwa 70° gegen die Oberflächennormale zeigen zudem, daß mit zunehmendem Cu-Gehalt der CuInS_2 -Film weniger stark gestört aufwächst und die Schichtdicke d kleiner wird. Diese Beobachtung wird durch die Ergebnisse der RBS-Messungen bestätigt, welche für die Schichtdicken d die Werte 142 ± 2 nm (P060), 166 ± 2 nm (P061) und 120 ± 2 nm (P062) ergeben. Des weiteren kann aus RBS-Messungen die integrale Zusammensetzung der Filme über der gesamten Dicke bestimmt werden. Für die Stöchiometrieabweichung Δs folgen die Werte -0.03 ± 0.1 (P060), -0.02 ± 0.1 (P061) und -0.03 ± 0.1 (P062), d.h. es wird im Gegensatz zu den XPS-Daten mehr Schwefel in die Filme eingebaut. Es sei angemerkt, daß innerhalb des Meßfehlers die Stöchiometrieabweichung Δs auf dem pseudobinären $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$ -Schnitt liegt. Die Molekularitätsabweichung Δm ergibt Werte von -0.04 ± 0.1 (P060), -0.2 ± 0.1 (P061) und 0.1 ± 0.1 (P062), d.h. die Unterschiede zwischen der Oberflächenzusammensetzung (XPS) und der Volumenzusammensetzung (RBS) deuten auf einen Konzentrationsgradienten über der Schichtdicke hin.

In Abbildung 6.8 sind die θ - 2θ Röntgendiffraktogramme (XRD) der Proben P060 bis P062 in logarithmischer Darstellung zu sehen. Die Peaks sind entsprechend ihrer Phasenzugehörigkeit mit den Buchstaben a bis d gekennzeichnet. Anhand der katalogisierten JCPDS-ICDD Daten für das Cu-In-S-System ergeben sich die in Tabelle 6.1 zusammengefaßten Zuordnungen. Es wird ersichtlich, daß neben den Verbindungen CuInS_2 und CuIn_5S_8 auch die Verbindung In_6S_7 sehr schwach nachgewiesen werden kann. Damit wird der negative Wert der Stöchiometrieabweichung Δs plausibel. Das Wachstum weicht demnach leicht vom pseudobinären $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$ -Schnitt ab. Des weiteren nehmen mit zunehmendem Cu-Gehalt die Intensitäten der CuInS_2 -Linien b_1 und b_2 zu und es verringert sich deren Halbwertsbreite und Asymmetrie, d.h. die kristalline Qualität wird besser.

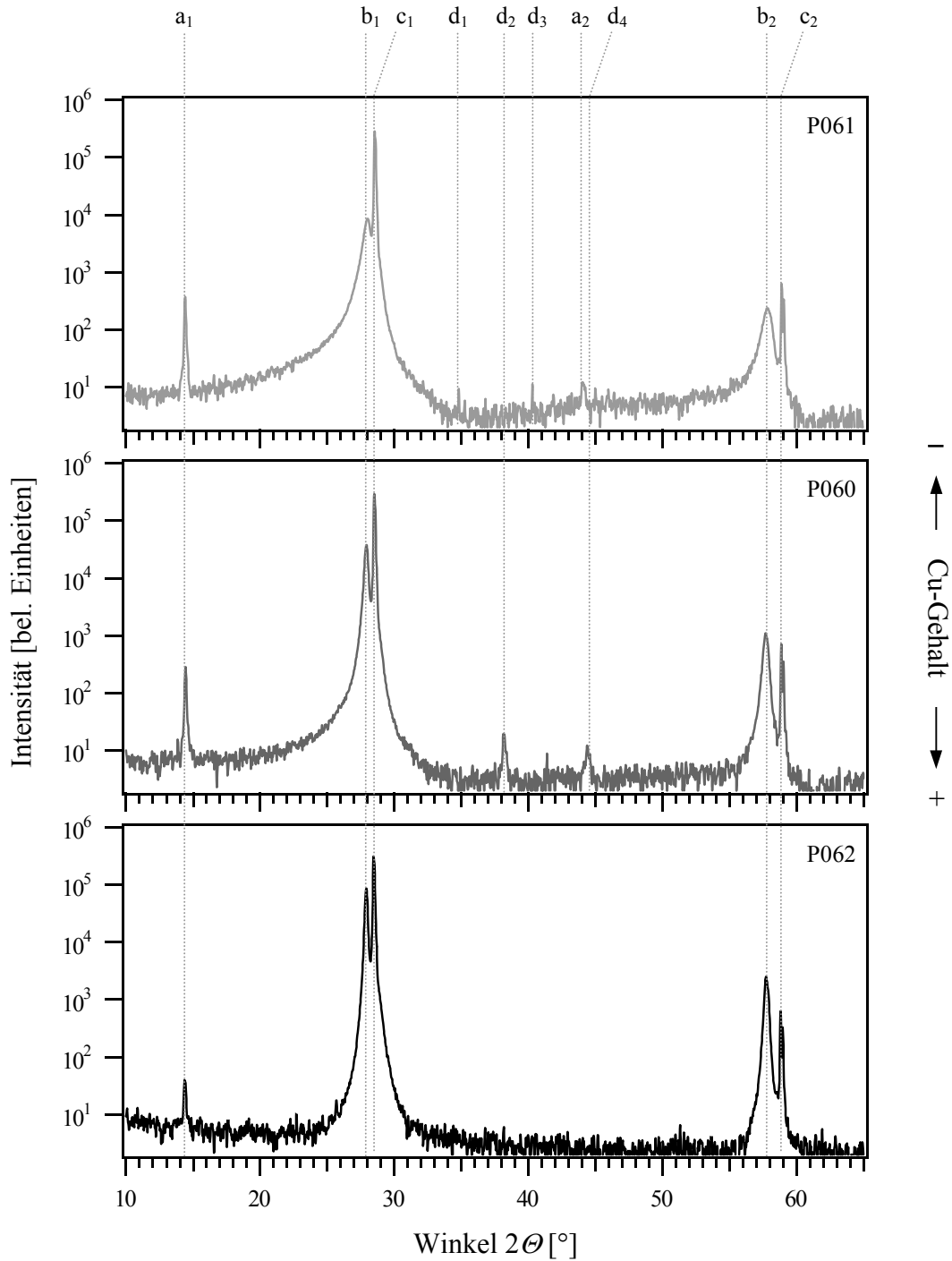


Abbildung 6.8: Röntgendiffraktogramme (XRD) der Schichten P060 bis P062. Die Peaklagen a bis d werden im Text näher erläutert.

Die aus den XRD-Messungen ermittelten Gitterkonstanten $a = 5.53 \pm 0.01 \text{ \AA}$ für CuInS_2 und $a = 10.63 \pm 0.01 \text{ \AA}$ für CuIn_5S_8 sind unabhängig von Komposition oder Schichtdicke. Die Werte stimmen sehr gut mit denen aus der Literatur überein. Für CuInS_2 entspricht der gemessene Gitterparameter a unter Berücksichtigung der tetragonalen Verzerrung sogar exakt dem Wert der Chalkopyritordnung in $[112]$ -Richtung, obwohl in den LEED-Bilder keine (4×2) Chalkopyrit-

ordnung sichtbar ist. Es liegt die Vermutung nahe, daß die durch die Gitterfehlانpassung erzeugte Grenzflächenspannung relativ rasch, innerhalb weniger Nanometer durch energetische günstigere Defektstrukturen mit nahezu derselben Gitterkonstante oder durch Fremdphasen abgebaut wird.

Peak	$2\theta [^\circ]$	Zuordnung	Netzebene	$d_{hkl} [\text{\AA}]$
a ₁	14.42 ± 0.05	CuIn ₅ S ₈	(111)	6.137 ± 0.021
b ₁	27.92 ± 0.05	CuInS ₂ ^{Chp/CuAu}	(112)	3.193 ± 0.006
c ₁	28.52 ± 0.05	Si	(111)	3.127 ± 0.005
d ₁	34.82 ± 0.05	In ₆ S ₇	(212)	2.574 ± 0.004
d ₂	38.20 ± 0.05	In ₆ S ₇	($\bar{1}16$)	2.354 ± 0.003
d ₃	40.32 ± 0.05	In ₆ S ₇	($\bar{4}01$)	2.235 ± 0.003
a ₂	44.12 ± 0.05	CuIn ₅ S ₈	(511)	2.051 ± 0.002
d ₄	44.38 ± 0.05	In ₆ S ₇	(017)	2.039 ± 0.002
b ₂	57.66 ± 0.05	CuInS ₂ ^{Chp/CuAu}	(224)	1.597 ± 0.001
c ₂	58.88 ± 0.05	Si	(222)	1.567 ± 0.001

Tabelle 6.1: Zusammenstellung aller in den Diffraktogrammen der Schichten P060 bis P062 vorkommenden Linien. Die Netzebenenabstände d_{hkl} wurden mit Hilfe von $\lambda = 1.5401 \text{ \AA}$ der Cu- $K_{\alpha 1}$ Linie berechnet.

Anhand der XRD-Messungen in Abbildung 6.8 wird klar, daß CuInS₂ auf Si(111) entsprechend der Epitaxierelation Si(111)||CuInS₂(112) aufwächst, d.h. es sind keine weiteren CuInS₂-Reflexe in den Diffraktogrammen zu sehen, die auf ein polykristallines Filmwachstum hindeuten. Es muß jedoch angemerkt werden, daß aufgrund der in Kapitel 3 vorgestellten Symmetrieüberlegungen für das Heteroepitaxiepaar Si(111)/CuInS₂(112) nur ein 1-dimensionales epitaktisches Wachstum zu erwarten ist, d.h. die CuInS₂-Keime sind auf der Si(111)-Oberfläche statistisch azimuthal entlang der drei Richtungen $[2\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}2\bar{1}]$ und $[\bar{1}\bar{1}2]$ ausgerichtet. Damit erklärt sich die (1x1)-geordnete CuInS₂(112) Oberfläche in den LEED-Bildern von Abbildung 6.6. Die Tatsache, daß keine der erwarteten (4x2)-geordneten CuInS₂(112)-Domänen im LEED auftaucht [186] weist darauf hin, daß die größten zusammenhängenden CuInS₂-Chalkopyritbereiche kleiner sind als die Transferweite der LEED-Optik mit maximal 10-20 nm.

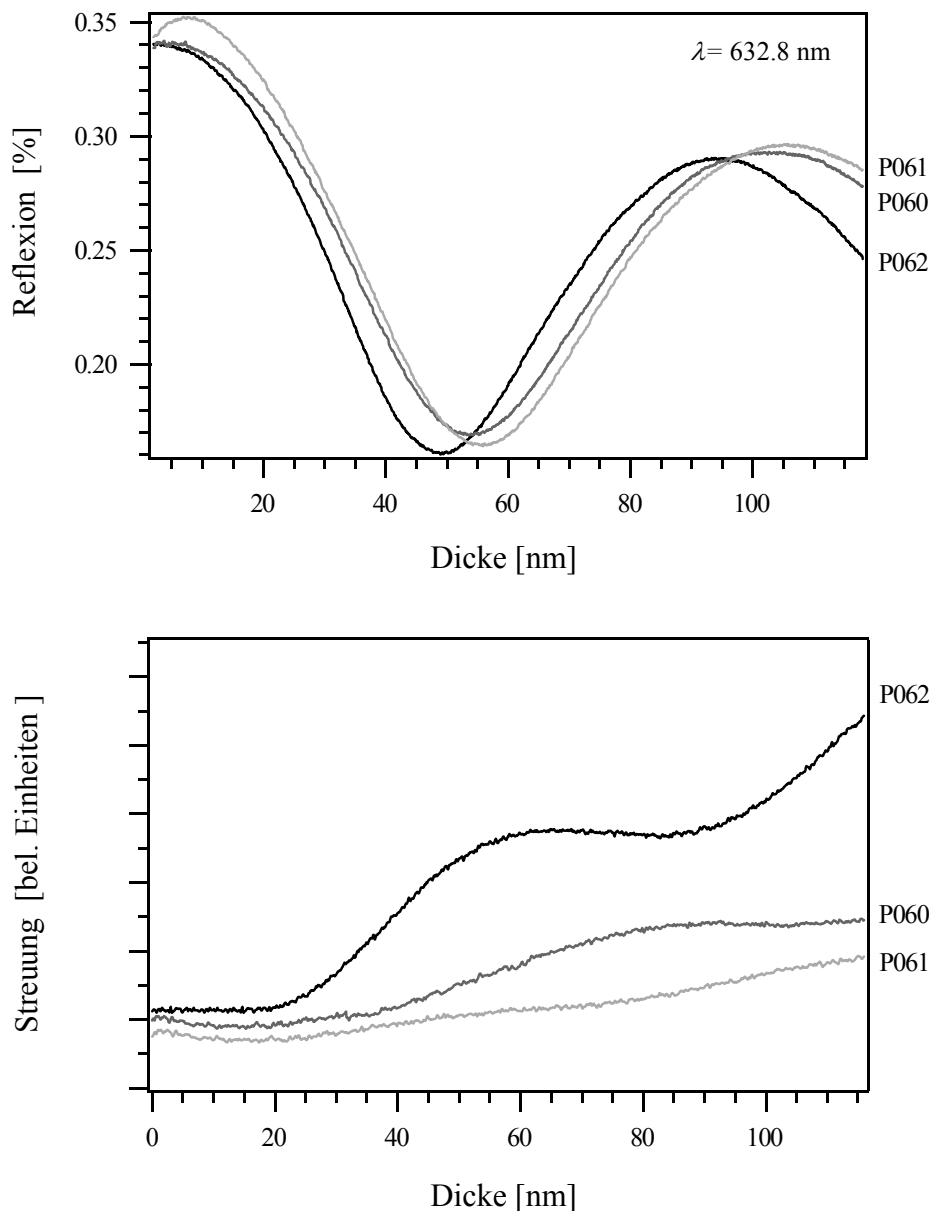


Abbildung 6.9: Lichtreflexion (NIR) und -streuung (LLS) an den Oberflächen der Proben P060 bis P062 während des Wachstums von CuInS_2 auf $\text{Si}(111)$ als Funktion der Schichtdicke. Die Streulichtsignale wurden der besseren Übersichtlichkeit wegen leicht gegeneinander verschoben.

In Abbildung 6.9 sind die Reflexions- und Streulichtsignale der Proben P060 bis P062 während des Wachstums von CuInS_2 auf $\text{Si}(111)$ als Funktion der Schichtdicke (aus RBS-Messungen) zu sehen. Die Unterschiede in den Reflexionsspektren der Proben lassen erkennen, daß sich in Abhängigkeit von der Filmzusammensetzung die optischen Konstanten ändern. Die Auswertung der Reflexionsdaten erweist sich jedoch als schwierig, da für keine Probe die Anpassung einer homogenen Schicht mit nur einem Paar optischer Konstanten (n , k) befriedigend durchgeführt werden kann. Dies

bedeutet, daß die CuInS_2 -Schichten entweder heterogen sind, d.h. aus mehreren Phasen bestehen, die nicht im Rahmen der effektiven Medien Näherung beschrieben werden können [129] oder deren Grenzflächen unterschiedlich rauh sind, wie den REM-Bildern in Abbildung 6.7 zu entnehmen ist. Die experimentellen Daten deuten in allen Fällen auf geschichtete Filmsysteme hin, deren Anpassung problematisch ist, da aus den Echtzeitdaten der Reflexion nicht auf die Wachstumsdynamik der einzelnen Teilschichten geschlossen werden kann.

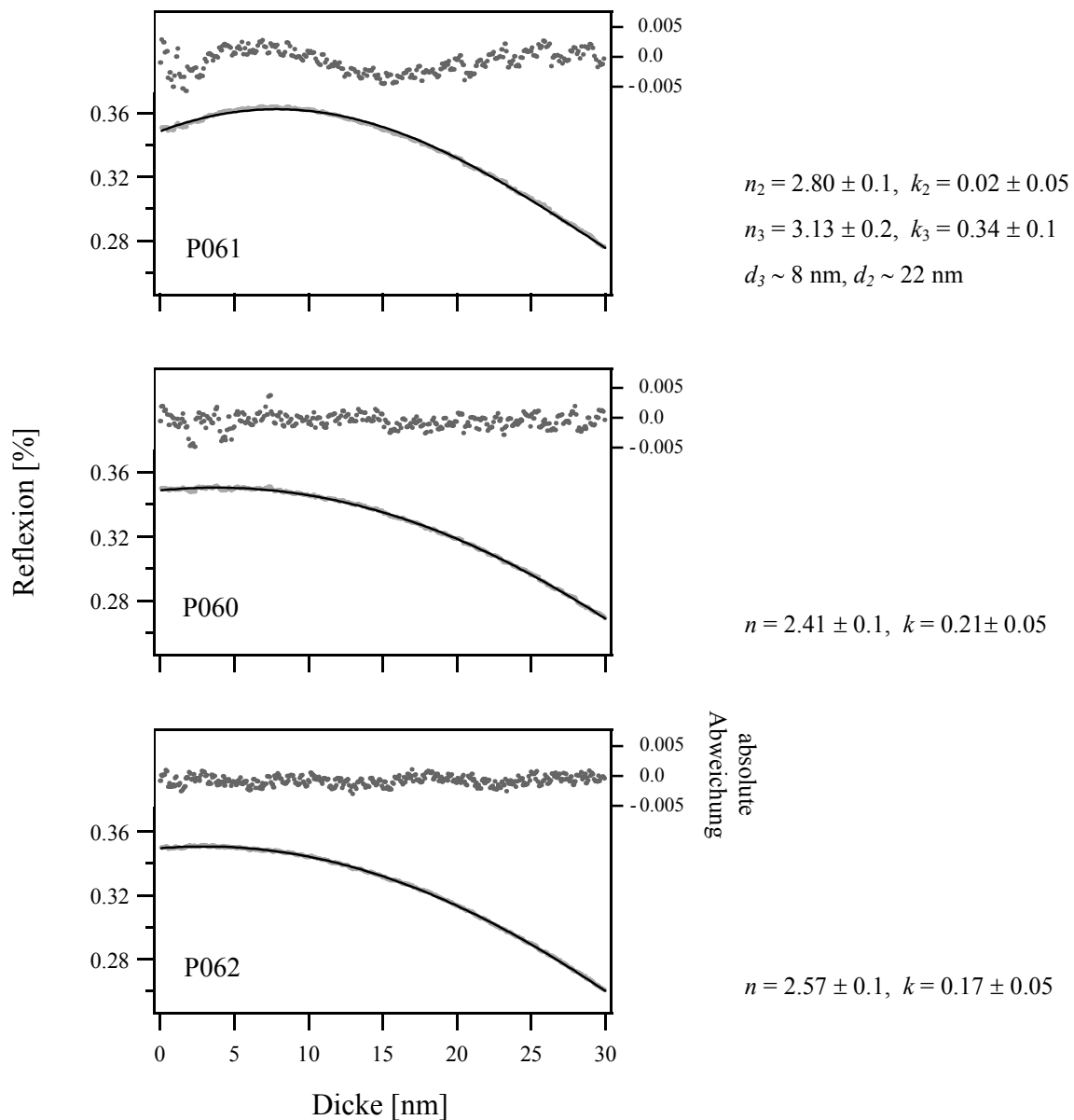


Abbildung 6.10: Reflexionssignale und deren Anpassung für die ersten 30 nm der aufgewachsenen Filme P060 bis P062. Angegeben ist zudem die absolute Abweichung der Meßpunkte von der Anpassungskurve.

In Abbildung 6.10 sind daher die Reflexionssignale und deren Anpassung (mit Ergebnissen) nur für die ersten 30 nm der aufgewachsenen Filme zu sehen. Anhand der absoluten Abweichung der Meßpunkte von der angepaßten Reflexionskurve wird deutlich, daß mit zunehmendem In-Gehalt die Anpassung schlechter wird. Für den Film P061 muß sogar ein Vierschichtmodell entsprechend Abbildung 6.11 verwendet werden.

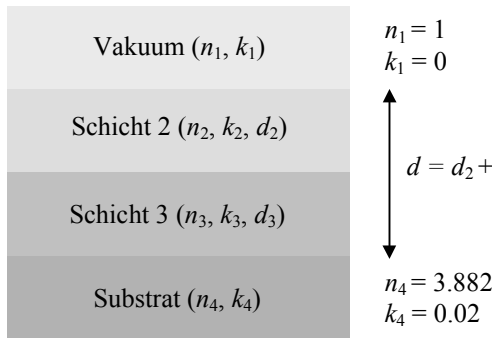


Abbildung 6.11: Verwendetes Vierschichtmodell zur Berechnung der theoretischen Reflexionskurve.

Dabei wurde angenommen, daß das Verhältnis der Schichtdicken d_2 zu d_3 während des Wachstums konstant ist, d.h. die Schichten 2 und 3 wachsen gleichzeitig mit entsprechenden Schichtdickenverhältnis auf. Das alternative Wachstumsmodell, bei dem zuerst Schicht 3 bis zur Dicke d_3 aufwächst und dann Schicht 2 folgt kommt zu ähnlichen Ergebnissen für die optischen Konstanten. Es muß erwähnt werden, daß der Fehler in der Ermittlung der optischen Konstanten für den initialen Wachstumsbereich sehr groß ist. So liegen nach Breiland und Killeen die anhand von Monte-Carlo-Simulationen ermittelten Fehler der Reflexion (senkrechter Einfall) am AlAs/GaAs-System für n bei etwa 1 % und für k bei etwa 10 % innerhalb der ersten Periode des Reflexionssignals [128]. Für das Si(111)/CuInS₂-System muß daher mit einem Fehler von mindestens der selben Größenordnung gerechnet werden, zumal das Schichtsystem deutlich stärker gestört ist. Die Ergebnisse der Anpassungen sind daher nur mit Vorbehalt zu betrachten und zu interpretieren.

Legt man das Modell der effektiven Medien Näherung zugrunde und verwendet die optischen Konstanten von CuInS₂ ($n = 2.83$, $k = 0.18$) [77], Si ($n = 3.882$, $k = 0.02$) [76] und Vakuum ($n = 1$), so können die Ergebnisse der Anpassung für P061 nur mit einer Aufrauung der Si(111)/CuInS₂-Grenzfläche oder dem Auftreten einer weiteren, unbekannten Grenzflächenphase erklärt werden. Unter der Annahme der Aufrauung ergibt sich für das Volumenverhältnis von V_{Si} zu V_{CuInS_2} ein Wert von etwa 0.5, d.h. der Anteil an CuInS₂ ist doppelt so hoch wie der Anteil an Si. Bei der Auswertung wurde die Morphologie der inneren Grenzfläche nicht berücksichtigt. Im Gegensatz dazu erscheinen die inneren Grenzflächen der Filme P060 und P062 weniger stark gestört und die Reflexionssignale lassen sich relativ gut mit je einem Satz optischer Konstanten anpassen. Es zeigt

sich sogar, daß die Grenzfläche der Probe P062 glatter ist als die der Probe P060, da das Volumenverhältnis von V_{CuInS_2} zu V_{Vakuum} etwas größer ist. Außerdem stimmen für P062 die Anpassungsergebnisse für n und k am besten mit den theoretischen Werten der effektiven Medien Näherung überein. Es ist daher davon auszugehen, daß der Si(111)/CuInS₂-Übergang für P062 am abruptesten ist. Aus den Streulichtsignalen geht ebenfalls hervor, daß die innere Grenzfläche von P062 am glattesten und der Film am wenigsten gestört aufwächst, denn anders kann die zur Reflexion gegenphasige Interferenzerscheinung im Streulichtsignal nicht erklärt werden. So deutet diese erstens auf einen hohen Anteil kohärent rückgestreuter Photonen an der inneren Grenzfläche und zweitens auf eine geringe Streuung im Filmvolumen (geringere Änderung in der Phasenbeziehung) hin. Im Gegensatz zu P061 bzw. P060 läßt sich der etwas höher Anstieg des Streulichtsignals auf eine stärker zunehmende Oberflächenrauigkeit zurückführen.

Zusammenfassung

Es wurde die Stöchiometrieabhängigkeit des Filmwachstums anhand von drei, unter nahezu identischen Bedingungen präparierten CuInS₂-Filmen im nahstöchiometrischen und In-reichen Regime mittels den experimentellen Methoden UPS/XPS, LEED, REM, XRD, NIR und LLS untersucht. Die Ergebnisse aller Untersuchungen ergeben ein konsistentes Bild. So ist die kristalline Qualität des Filmes für den stöchiometrischen Film am besten. Dies kann dadurch erklärt werden, daß der CuInS₂-Film ungestört, ohne den vermehrten Einbau von Fremdphasen aufwächst. Anhand der REM-Bilder wird deutlich, daß es zu einem Wechsel in der Wachstumsmorphologie von einem kleinstrukturierten, 3-dimensionalen zu einem flächigen, 2-dimesionalen Wachstum kommt. Aus den UPS/XPS-Messungen folgt, daß der Schwefeleintrag an der Oberfläche der Filme in allen Fällen zu gering ist. Dies wird jedoch durch RBS-Messungen nur bedingt bestätigt. Es liegt die Vermutung nahe, daß das Wachstum durch Grenzflächen- und die Oberflächenprozesse stark beeinflußt wird und es somit zu einer Schichtung bzw. zu einem Konzentrationsgradienten in Wachstumsrichtung kommt.

6.1.3 Einfluß der Temperatur

In einem weiteren Experiment wurde der Einfluß der Substrattemperatur auf das Wachstum der CuInS_2 -Filme untersucht. Dazu wurden drei Filme bei jeweils 480 °C, 520 °C und 560 °C Substrattemperatur (P056, P057 und P058) auf p-Si(111):H (S2) bei identischen Quellentemperaturen präpariert. Leider konnte aufgrund technischer Schwierigkeiten nur die Probe P058 mittels UPS/XPS und LEED vermessen werden. Da die UP/XP-Spektren dieser Probe mit denen von P062 aus Kapitel 6.1.2 vergleichbar sind, werden diese nicht weiter vorgestellt. Im Gegensatz dazu zeigen die LEED-Bilder in Abbildung 6.12 eine gut geordnete (2x1)-Oberflächenstruktur.

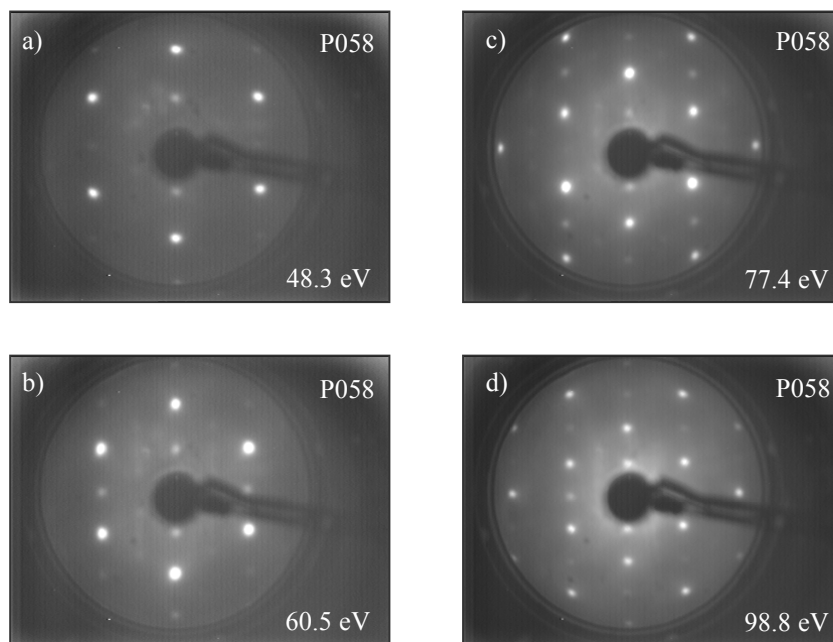


Abbildung 6.12: LEED-Aufnahmen der Probe P058 bei unterschiedlichen kinetischen Elektronenenergien.

Außerdem ist eine schwache Anisotropie entlang der $[11\bar{2}]$ -Richtung zu erkennen. So sind die $(\bar{1}\bar{1})$ -, (10) - und (01) -Reflexe in Abbildung 6.12 c) in ihrer Intensität schwächer als die (11) -, $(\bar{1}0)$ - und $(0\bar{1})$ -Reflexe. Dies läßt sich mit dem Auftreten von Zwillingen erklären, die um 180° gegeneinander orientiert aufwachsen. Im Falle von P058 überwiegt die zu den (11) -, $(\bar{1}0)$ - und $(0\bar{1})$ -Reflexen gehörende Orientierung. Erklärt werden kann dies mit der bevorzugten Nukleation an Stufenkanten, die die Wachstumsrichtung vorgeben. Ein weiteres Indiz dafür ist die (2×1) -Oberflächenstruktur, die ebenfalls entlang $[11\bar{2}]$ ausgerichtet ist. So entsteht eine (2×1) -geordnete Oberfläche, wenn die Stufenkante nur mit einer Atomsorte belegt wird. In Abbildung 6.13 ist dieser Zusammenhang anschaulich dargestellt. Aufgrund der höheren Oberflächendiffusion der Cu-Atome gegenüber den In-Atomen wird vermutet, daß die Stufenkanten mit Cu-S-Verbindungen abge-

sättigt werden, so daß sich eine (111)-A orientierte Wachstumsfläche bildet. Des weiteren scheint die Stufenkante für Cu-S-Verbindungen energetisch attraktiver zu sein als für In-S-Verbindungen. Als Folge der Ladungsneutralität wechseln sich In- und Cu-Reihen entsprechend ab, so daß es zu einer doppelt so großen Oberflächeneinheit zelle kommt. In den LEED-Bildern drückt sich dies in einer gerichteten (2x1)-Oberflächenstruktur aus.

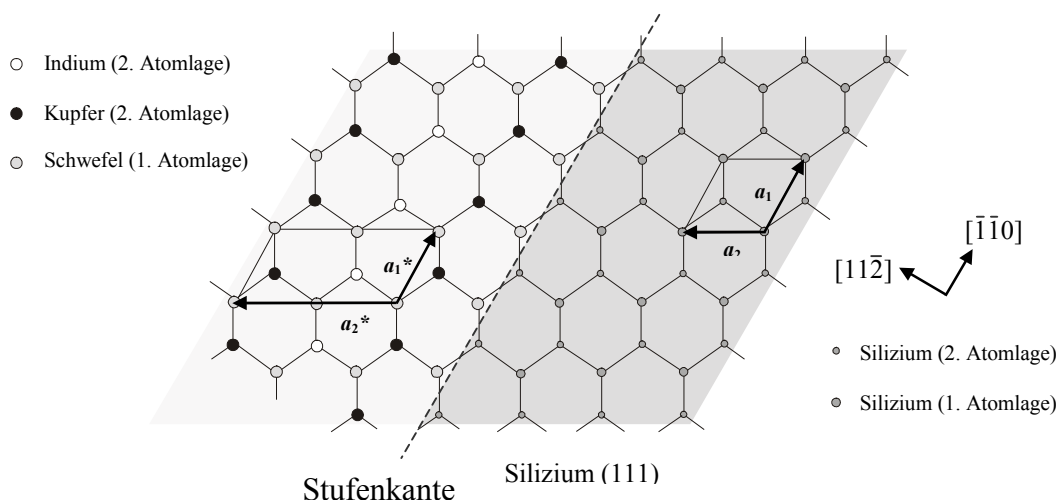


Abbildung 6.13: Nukleation von Cu-Atomen an der Si $[11\bar{2}]$ -Stufenkante. Als Folge der Ladungsneutralität wechseln sich In- und Cu-Reihen ab, so daß sich eine doppelt so große (2x1)-Oberflächeneinheit zelle (a_1^* , a_2^*) ausbildet.

Es sei angemerkt, daß anhand der experimentellen Daten nicht eindeutig geklärt werden kann, ob $[11\bar{2}]$ - oder $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Stufenkanten vorliegen. Diese unterscheiden sich dadurch, daß sich entweder eine oder zwei freie Bindungen (*engl. dangling bonds*) ausbilden. An der grundsätzlichen Erklärung der Ursache der (2x1)-Oberflächenstruktur ändert sich jedoch nichts. Der Wachstumsmechanismus ist auf beide Stufenkantentypen anwendbar und führt zum selben Ergebnis.

Experimentell wird dieses Modell ebenfalls durch Arbeiten von Hunger bestätigt, der nur auf fehlorientiertem Si(111) Substrat eine (2x1)-Oberflächensymmetrie findet [220]. Damit läßt sich die im stöchiometrischen bis Cu-reichen Regime entdeckte CuAu-Ordnung [32, 34] möglicherweise durch den Einfluß der Stufenkanten des fehlorientierten Substrates erklären, die dem aufwachsenden Film partiell eine von der Chalkopyrit- bzw. Sphalerit abweichende Symmetrie aufprägen. In Abbildung 6.14 ist dies anhand der Einheitszellen der Chalkopyrit- und der CuAu-Ordnung anschaulich dargestellt.

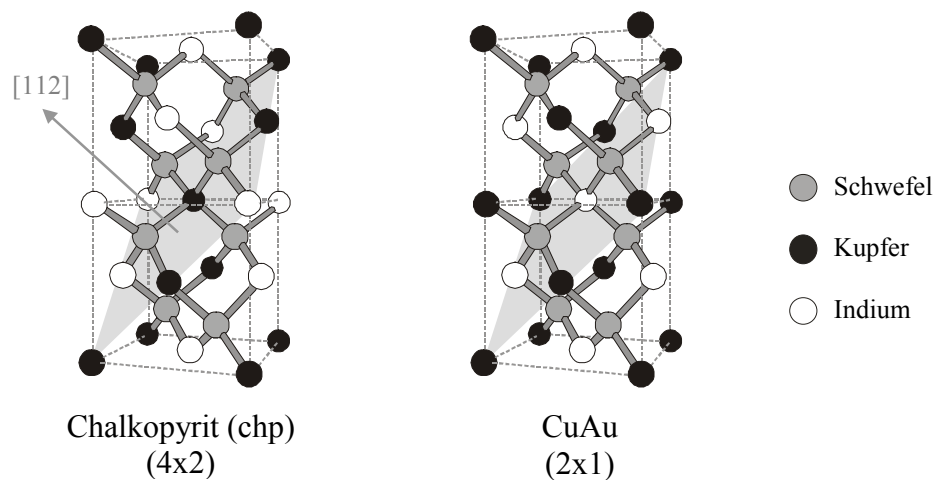


Abbildung 6.14: Elementarzellen der Chalkopyrit- und der CuAu-Struktur. Grau unterlegt sind die (112)-Ebenen mit den entsprechenden Kationen-Unterordnungen, die im Falle der Chalkopyritstruktur zu einer (4x2)-Oberfläche und für die CuAu-Struktur zu einer (2x1)-Oberfläche führen.

Aus den RBS-Messungen der Proben ergeben sich für die Molekularitätsabweichung Δm die Werte -0.45 ± 0.1 (P056, $T_{Sub} = 480$ °C), -0.05 ± 0.1 (P057, $T_{Sub} = 520$ °C) und -0.03 ± 0.1 (P058, $T_{Sub} = 560$ °C) und für die Stöchiometrieabweichung Δs die Werte -0.02 ± 0.1 (P056), -0.01 ± 0.1 (P057) und -0.03 ± 0.1 (P058), d.h. P056 ist In-reich und P057 bzw. P058 sind innerhalb des Meßfehlers stöchiometrisch. Die Schichtdicke d ergibt sich aus der Simulation der RBS-Spektren zu 153 ± 5 nm für P056, 89 ± 5 nm für P057 und 92 ± 5 nm für P058. Weiter fällt auf, daß die Substrattemperaturdifferenz von 40 °C zwischen P057 und P058 nur zu marginalen Änderungen in der Zusammensetzung und der Dicke führt. Eine mögliche Erklärung dafür liefert das Modell des kinetisch kontrollierten Kristallwachstums. So wird die mit der Temperatur erhöhte Desorptionsrate R_{des} der In-Atome durch die höhere Oberflächendiffusion D der Cu-Atome kompensiert. Es kommt zur Bildung von CuInS_2 an den Stufenkanten bevor die In-Atome die Oberfläche aufgrund der höheren Temperatur wieder verlassen können. Dies wird durch REM-Aufnahmen in Abbildung 6.15 bestätigt, die für P057 und P058 die Wachstumsmorphologie gerichteter Stapel aufweisen, wogegen P056 sehr feingliedrig strukturiert ist. Anhand der Bilder wird deutlich, daß das Wachstum stöchiometrischer CuInS_2 -Filme durch Oberflächendiffusion kinetisch kontrolliert wird. Es liegt in Übereinstimmung mit den bisher gemachten Beobachtungen die Vermutung eines Stufenflußwachstums nahe unter Ausbildung einer (2x1)-Oberflächeneinheit.

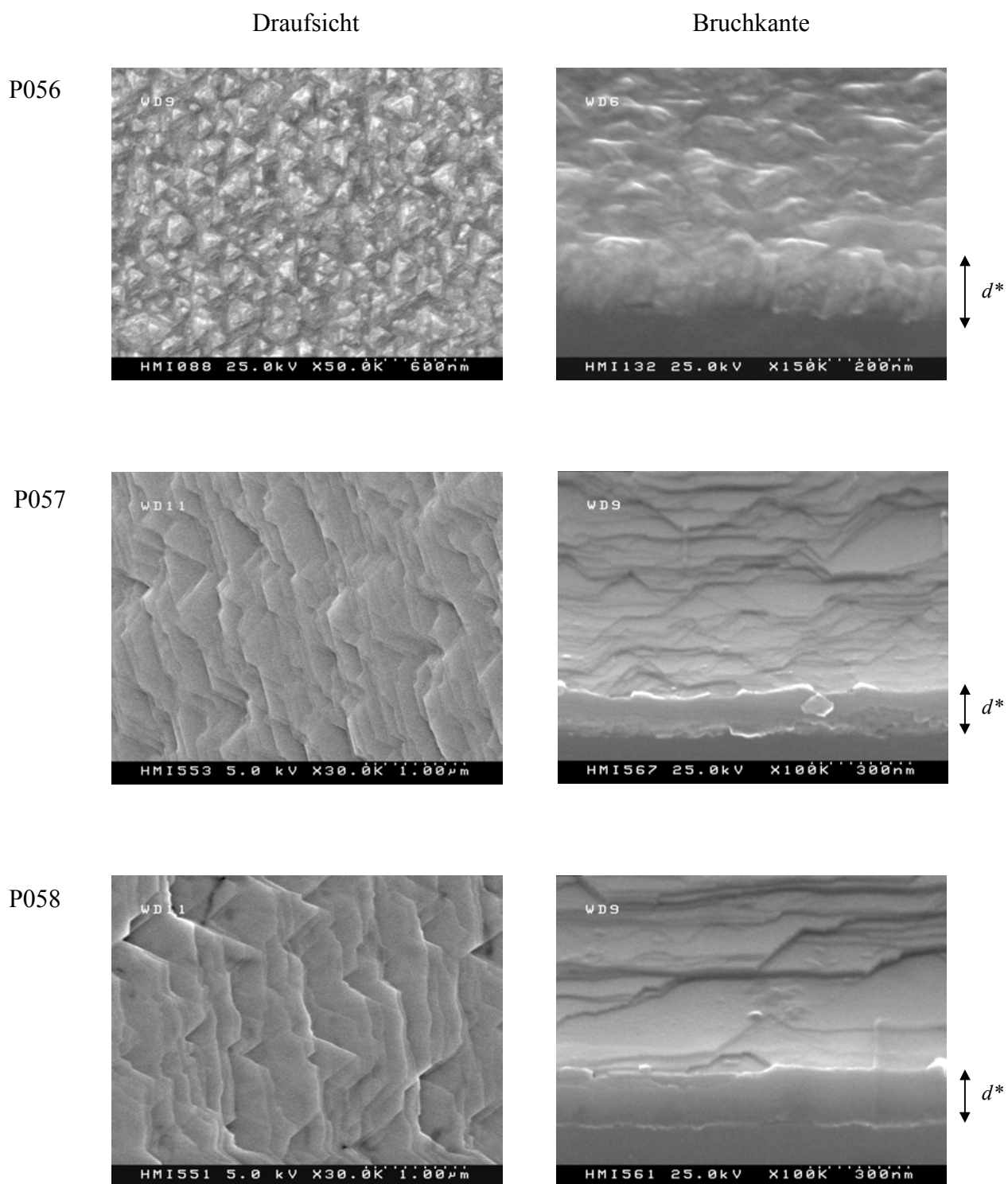


Abbildung 6.15: REM-Aufnahmen der Filme P056 bis P058 in Draufsicht und von der Bruchkante. Zusätzlich ist die Projektion d^* der Höhe der Bruchkante eingezeichnet.

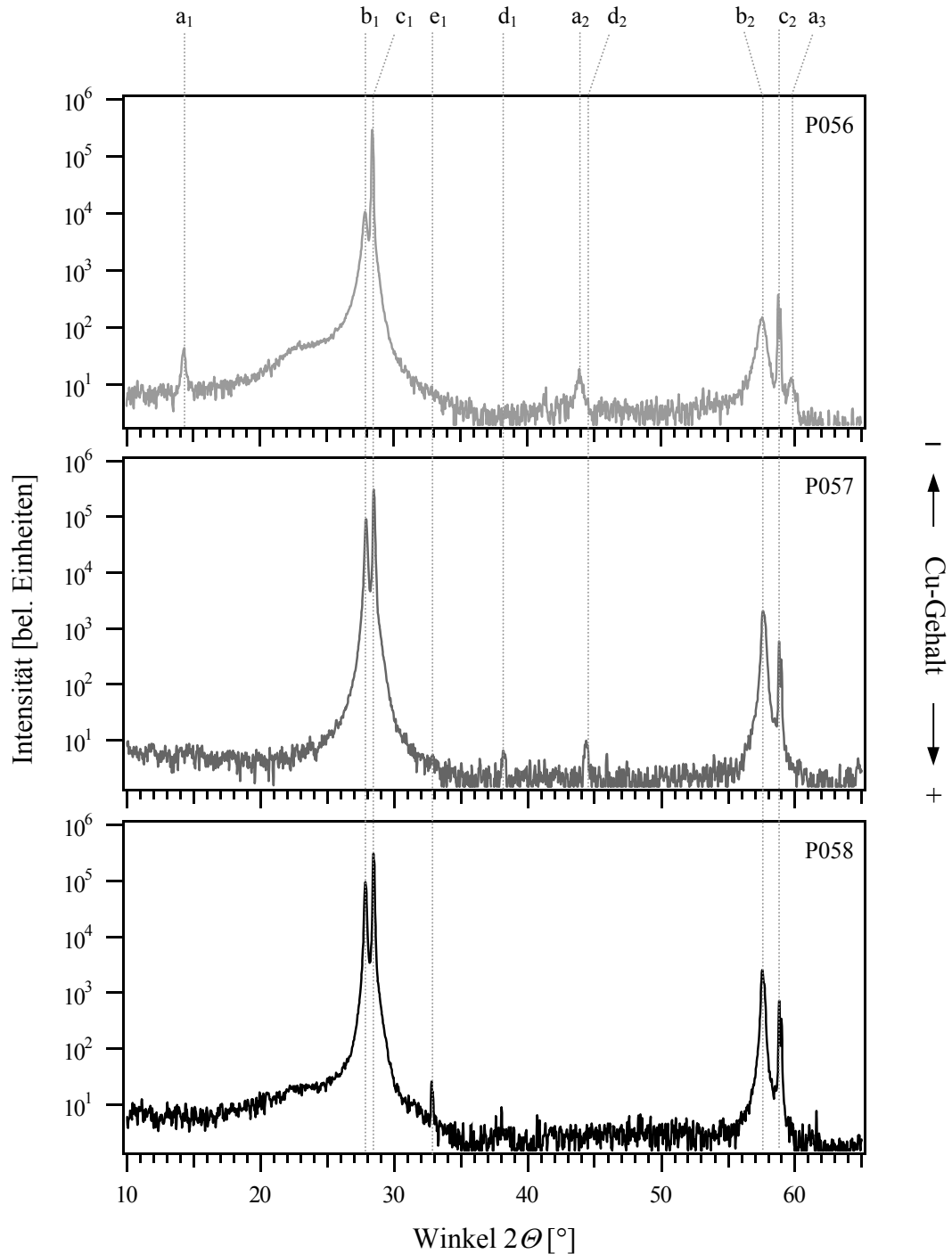


Abbildung 6.16: Röntgendiffraktogramme (XRD) der Schichten P056 bis P058.
Die Peaklagen a bis e werden im Text näher erläutert.

Die in Abbildung 6.16 gezeigten XRD-Spektren ergeben ein konsistentes Bild. So wird im Film P056 neben der CuInS_2 - nur noch die CuIn_5S_8 -Phase gefunden. Dagegen tritt in P057 neben der CuInS_2 - die In_6S_7 -Phase auf und in P058 ist die CuS -Phase sehr schwach nachweisbar. Es wird deutlich, daß die Proben P057 und P058 nahezu phasenreine CuInS_2 -Filme darstellen, wobei die aus der Anpassung eines Gaußdubletts ($\text{Cu-}K_{\alpha 1}$, $\text{Cu-}K_{\alpha 2}$) gewonnene Halbwertsbreite der $\text{CuInS}_2(112)$ -

Peaks für P058 etwas geringer ausfällt. In Tabelle 6.2 sind die Peaklagen, ihre Phasenzugehörigkeit und die aus den gemessenen Winkeln ermittelten Netzebenenabstände d_{hkl} übersichtlich zusammengefaßt. Bezogen auf den Si(111)-Netzebenenabstand sind die Reflexlagen identisch mit denen aus Kapitel 6.1.2.

Peak	$2\Theta [^\circ]$	Zuordnung	Netzebene	$d_{hkl} [\text{\AA}]$
a ₁	14.42 ± 0.05	CuIn ₅ S ₈	(111)	6.137 ± 0.021
b ₁	27.92 ± 0.05	CuInS ₂ ^{Chp/CuAu}	(112)	3.193 ± 0.006
c ₁	28.52 ± 0.05	Si	(111)	3.127 ± 0.005
e ₁	32.84 ± 0.05	CuS	(103)	2.725 ± 0.005
d ₁	38.20 ± 0.05	In ₆ S ₇	($\bar{1}$ 16)	2.354 ± 0.003
a ₂	44.12 ± 0.05	CuIn ₅ S ₈	(511)	2.051 ± 0.002
d ₂	44.38 ± 0.05	In ₆ S ₇	(017)	2.039 ± 0.002
b ₂	57.66 ± 0.05	CuInS ₂ ^{Chp/CuAu}	(224)	1.597 ± 0.001
c ₂	58.88 ± 0.05	Si	(222)	1.567 ± 0.001
a ₃	59.90 ± 0.05	CuIn ₅ S ₈	(444)	1.543 ± 0.001

Tabelle 6.2: Zusammenstellung aller in den Diffraktogrammen der Schichten P056 bis P058 vorkommenden Linien.

Obwohl die XRD-Spektren auf nahezu phasenreine Kristalle hindeuten ergeben Photolumineszenzmessungen (PL), daß die Schichten elektronisch stark gestört sind. Wie in Abbildung 6.17 ersichtlich ist, werden für P057 und P058 breite Strukturen im Energiebereich von 1.1 eV bis 1.3 eV detektiert. Dabei handelt es sich um Donor-Akzeptor-Paar-Übergänge (DAP-Übergänge), die im hoch kompensierten Halbleitermaterial CuInS₂ breite Strukturen zur Folge haben [63, 64]. Anhand der (1x1)- bzw. (2x1)-Symmetrie der LEED-Bilder in Abbildung 6.12 müssen im stöchiometrischen Präparationsregime vor allem Antisite-Defekte vom Cu_{In}- und In_{Cu}-Typ angenommen werden. Die energetische Lage dieser Defekte kann Tabelle 2.7 entnommen werden. Demnach ist die Defektdichte in den Filmen sehr hoch, denn dies bedeutet erstens, daß ionisierte Defekte durch benachbarte, ionisierte Defekte fast vollständig abgeschirmt werden und zweitens, es kommt lokal zu Bandverbiegungen, die die Bandkanten aufweichen und Bandausläufer (*engl. bandtailes*) ausbilden. Daher ist die energetische Lage der bei einem DAP-Übergang beteiligten Defekte lokal

unterschiedlich, wobei der zusätzliche Energiegewinn im Coulomb-Feld schon berücksichtigt ist. Es kommt zu einer starken Verbreiterung des detektierten Übergangs. Eine quantitative Auswertung der PL-Signale erscheint aufgrund der hohen Defektdichte nicht sinnvoll. Die PL-Messungen stimmen jedoch qualitativ mit den bisher gefundenen Ergebnissen, die auf ein stark gestörtes Schichtmaterial hindeuten überein.

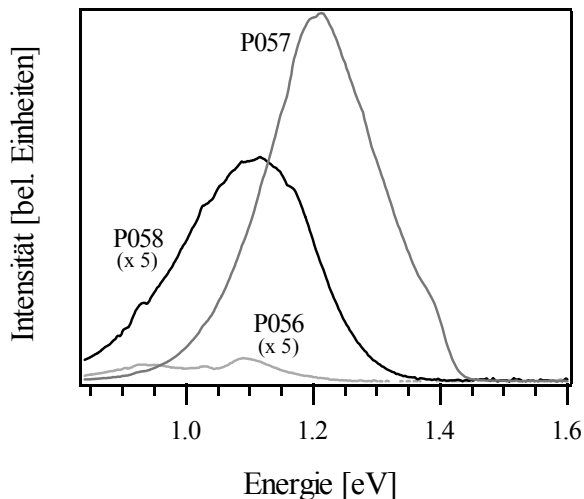


Abbildung 6.17: PL-Spektren der Proben P056 bis P058.

Auf die Darstellung der Reflexions- und Streulichtsignale wird im folgenden verzichtet, da für die Proben P056 bis P058 das selbe Verhalten gefunden wird wie für die Proben P060 bis P062 in Kapitel 6.1.2, d.h. erstens, die Anpassung der Reflexionsdaten gelingt mit nur einem Paar optischer Konstanten an der In-reichen Probe nicht befriedigend und zweitens, die Qualität der Filme und deren Grenzflächen wird mit zunehmendem Cu-Gehalt besser.

Zusammenfassung

Es wurde der Einfluß der Variation der Substrattemperatur auf das Wachstum von CuInS_2 auf Si(111) mittels LEED, REM, XRD und PL untersucht. Dazu wurden drei CuInS_2 -Filme bei einer Substrattemperatur von $T_{\text{Sub}} = 480, 520, 560^\circ\text{C}$ und unveränderten Quellentemperaturen hergestellt. Es zeigt sich, daß mit zunehmender Substrattemperatur die Molekularitätsabweichung Δm zunimmt, so daß sich neben der Substrattemperatur indirekt auch die Stöchiometrie ändert. Der Einfluß der Änderung der Substrattemperatur auf das Kristallwachstum ist daher nur schwer abzuschätzen. Anhand der (2x1)-LEED-Bilder und der REM-Aufnahmen wird im stöchiometrischen Fall ein Stufenflußwachstum favorisiert. Die Ergebnisse der PL-Messungen ergeben jedoch selbst für die stöchiometrischen Filme eine schlechte elektronische Qualität, die durch Antisite-Defekte in der Sphaleritstruktur erklärt werden kann.

6.2 Wachstum von CuInS_2 auf Si(100)

In einem weiteren Versuch wurde der Einfluß der Molekularitätsabweichung Δm auf das Wachstum von CuInS_2 auf Si(100) untersucht. Dazu wurden drei CuInS_2 Filme (P066, P067 und P068) auf naßchemisch präparierten n-Si(100)(1x1):H Substraten (S3) bei unterschiedlicher In-Quellentemperatur ($T_{In} = 798\text{ °C}$, 793 °C und 805 °C) und einer Substrattemperatur von $T_{Sub} = 520\text{ °C}$ hergestellt. Die Wachstumsdauer lag bei 20 min.

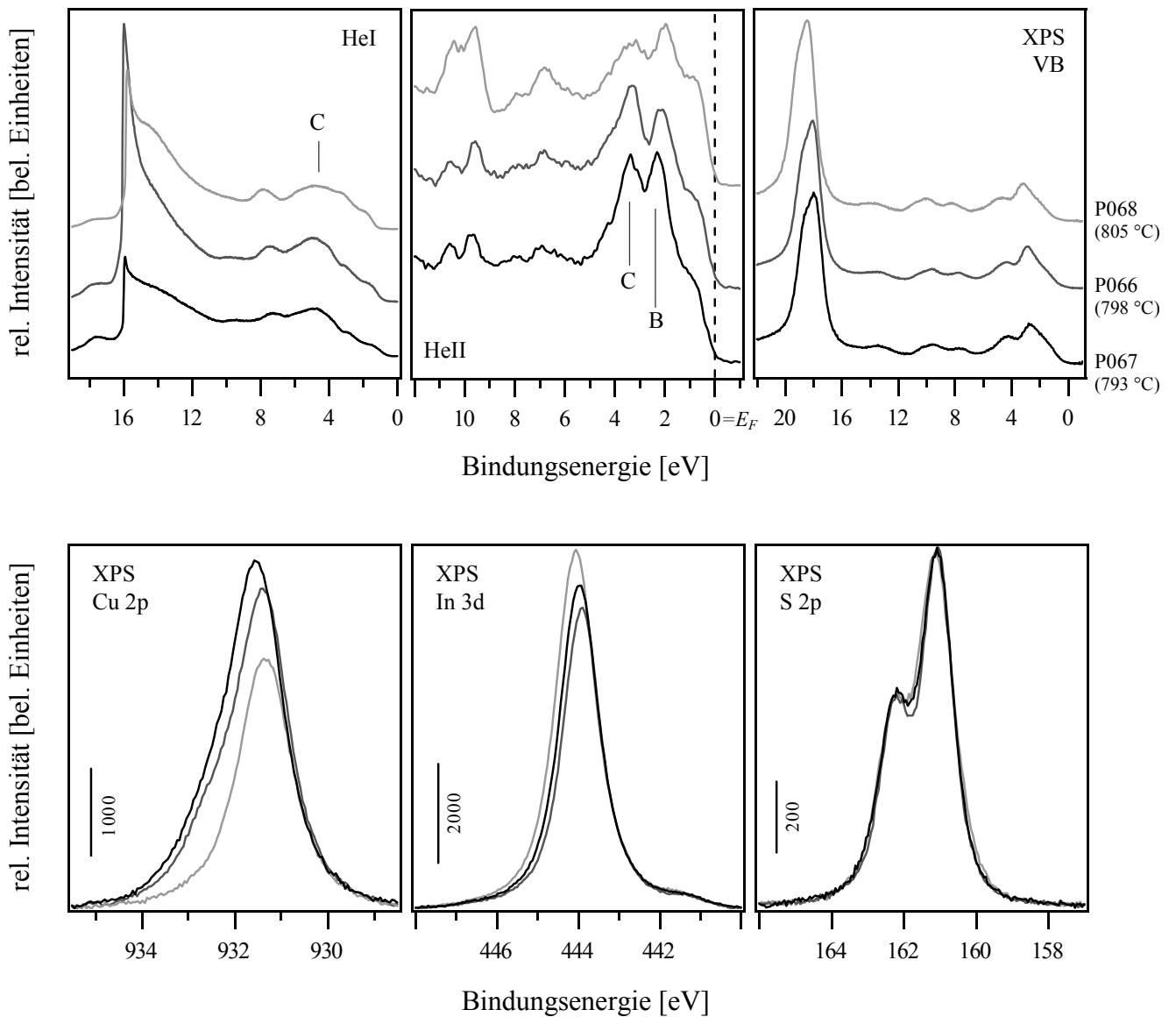


Abbildung 6.18: XP- und UP-Spektren der bei $T_{Sub} = 520\text{ °C}$ präparierten CuInS_2 -Schichten P066, P067 und P068 (Depositionszeit 20 min). Die mittels XPS gemessene Molekularitätsabweichung Δm liegt bei -0.11 ± 0.1 (P066), -0.10 ± 0.1 (P067) und -0.49 ± 0.1 (P068).

In Abbildung 6.18 sind die UP/XP-Spektren der Proben P066 bis P068 dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die HeI-Spektren der Proben P066 und P067 im Valenzbandbereich ähnlich sind und eine breite Linie (Peak C) bei etwa 4 eV aufweisen, die für die Probe P068 schwächer ausgeprägt ist. Die HeII-Spektren der Filme zeigen ausgeprägte Strukturen bei etwa 2.5 eV (B) und 3.5 eV (C). Aus dem Einsatz der Valenzbandkante in den HeII-Spektren ergeben sich die Valenzbandabstände E_{VBM} zu 0.88 ± 0.1 eV (P066), 0.64 ± 0.1 eV (P067) und 1.12 ± 0.1 eV (P068). Für die Elektronenaffinität χ folgen Werte von 4.44 ± 0.1 eV (P066), 4.28 ± 0.1 eV (P067) und 4.86 ± 0.1 eV (P068). Des weiteren kann aus der Lage der In 4d Peaks in den XP-Valenzbandspektren metallisches Indium an der Oberfläche der CuInS₂-Filme ausgeschlossen werden.

Die Auswertung der Intensitätsverhältnisse der Cu 2p, In 3d und S 2p Rumpfniveaus ergibt Molekularitätsabweichungen Δm von -0.11 ± 0.1 (P066), -0.10 ± 0.1 (P067) und -0.49 ± 0.1 (P068) und Stöchiometrieabweichungen Δs von -0.17 ± 0.1 (P066), -0.25 ± 0.1 (P067) und -0.26 ± 0.1 (P068). Außerdem wird an den auf das Fermi-niveau normierten XP-Spektren der Cu 2p, In 3d und S 2p Linien deutlich, daß mit zunehmendem Cu-Gehalt die Cu 2p Linien zu höheren Bindungsenergien und In 3d Linien zu tieferen Bindungsenergien verschoben werden, wogegen die S 2p Linien in ihrer Lage unverändert bleiben. Dies bedeutet, daß ein Mangel bzw. Überschuß einer Kationenspezies (z.B. Cu) die Wertigkeit des Anions (S) unverändert läßt, wobei die Änderung der eigenen Wertigkeit durch die andere Kationenspezies (In) ausgeglichen wird. Des weiteren zeigt sich, daß die Anpassung der Cu 2p Linien der Proben P066 und P067 nur unter Zuhilfenahme einer weiteren, um 0.65 eV zu höheren Bindungsenergien verschobenen Linienkomponente gelingt. Diese Linie kann dem Oxidationszustand 2+ zugeordnet werden [141], d.h. es liegt die Verbindung Cu²⁺S²⁻ an der Oberfläche vor. Aus RBS-Messungen ergeben sich Werte für Δm von 0.02 ± 0.1 (P066), 0.05 ± 0.1 (P067) und -0.13 ± 0.1 (P068) und für Δs von 0.01 ± 0.1 (P066), -0.05 ± 0.1 (P067) und -0.06 ± 0.1 (P068), d.h. es ergibt sich ein deutlicher Unterschied zwischen XPS- und RBS-Daten, der auf ein inhomogenes Filmwachstum hindeutet. Die aus RBS gewonnenen Schichtdicken werden zu 95 ± 5 nm (P066), 79 ± 5 nm (P066) und 92 ± 5 nm (P066) bestimmt.

In Abbildung 6.19 LEED-Bilder der nahstöchiometrischen Probe P066 ($T_{In} = 798$ °C) bei unterschiedlichen Anregungsenergien zu sehen. Es ist deutlich eine (1x1) geordnete CuInS₂(100)-Oberfläche zu erkennen, die nicht der Chalkopyritstruktur zugeordnet werden kann. So ist für die Epitaxierelation Si{100}||CuInS₂{001} im Falle der Chalkopyritstruktur eine CuInS₂(001)(2x2)- und für die Epitaxierelation Si{100}||CuInS₂{100} eine CuInS₂(100)(4x4)-Oberfläche zu erwarten. Es wird jedoch keine der postulierten Oberflächen gefunden. Eine Erklärung bietet die Sphaleritstruktur, bei der das Kationenuntergitter statistisch mit Cu- und In-Atomen besetzt ist oder die

CuAu-Struktur, bei der sich Cu-Atome und In-Atome in $[001]$ -Richtung lagenweise abwechseln. Beide Oberflächen sind (1×1) geordnet.

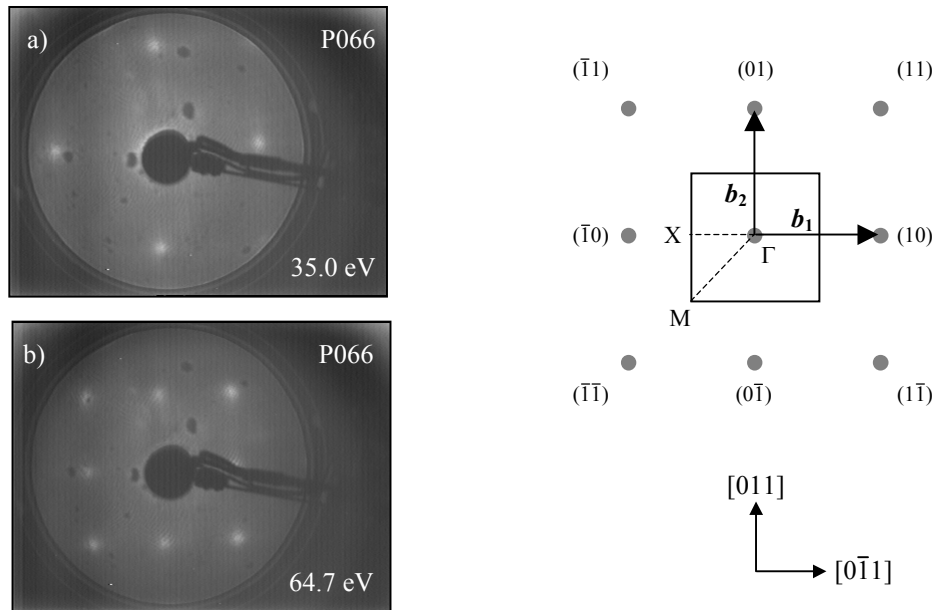


Abbildung 6.19: LEED-Aufnahmen der Probe P066 bei unterschiedlichen kinetischen Energien der einfallenden Elektronen und reziprokes Gitter mit der ersten Oberflächen-Brillouin-Zone einer (1×1) geordneten Oberfläche, wie sie in Abbildung 6.20 a) im Ortsraum dargestellt ist.

Favorisiert wird die Sphaleritstruktur, da sich auch auf Si(100)-Substraten aufgrund der unterschiedlichen Größe der Flächeneinheitenzellen von Si(100) und $\text{CuInS}_2(100)$ bzw. $\text{CuInS}_2(001)$ Antiphasengrenzen (*engl. APB: antiphase domain boundary*) ausbilden können. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 6.20 am Beispiel der $\text{CuInS}_2(001)$ -Oberfläche zu dargestellt. Zusätzlich kommt im Falle der Epitaxierelation $\text{Si}\{100\} \parallel \text{CuInS}_2\{100\}$ hinzu, daß die CuInS_2 Keime bezüglich der Substratoberfläche gleichzeitig $[100]$ und $[010]$ orientiert aufwachsen können, so daß sich ebenfalls Antiphasengrenzen ausbilden.

Es sind also zwei unterschiedliche, systembedingte Gründe zu nennen, die beim Wachstum von CuInS_2 auf Si(100) zu Defekten führen können. Erstens, wenn zwei Chalkopyritoberflächenkeime um ein Vielfaches der Gittervektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 des Si-Substrates gegeneinander verschoben sind, wobei die Verschiebung \mathbf{R} nicht durch eine Linearkombination der Gittervektoren \mathbf{a}_1^* und \mathbf{a}_2^* der Chalkopyritoberfläche realisiert werden kann. Zweitens kommt es zum Einbau von Defekten, wenn CuInS_2 Oberflächenkeime gleichberechtigt, unterschiedlich orientiert aufwachsen können. In diesem Fall ist, wie Kapitel 3 behandelt, mit einem 1-dimensionalem epitaktischen Wachstum zu

rechnen, d.h. die CuInS_2 -Keime wachsen entsprechend der Epitaxierelation $\text{Si}\{100\} \parallel \text{CuInS}_2\{100\}$ statistisch azimuthal entlang den zwei Richtungen $[100]$ und $[010]$ verteilt auf der $\text{Si}(100)$ -Oberfläche auf.

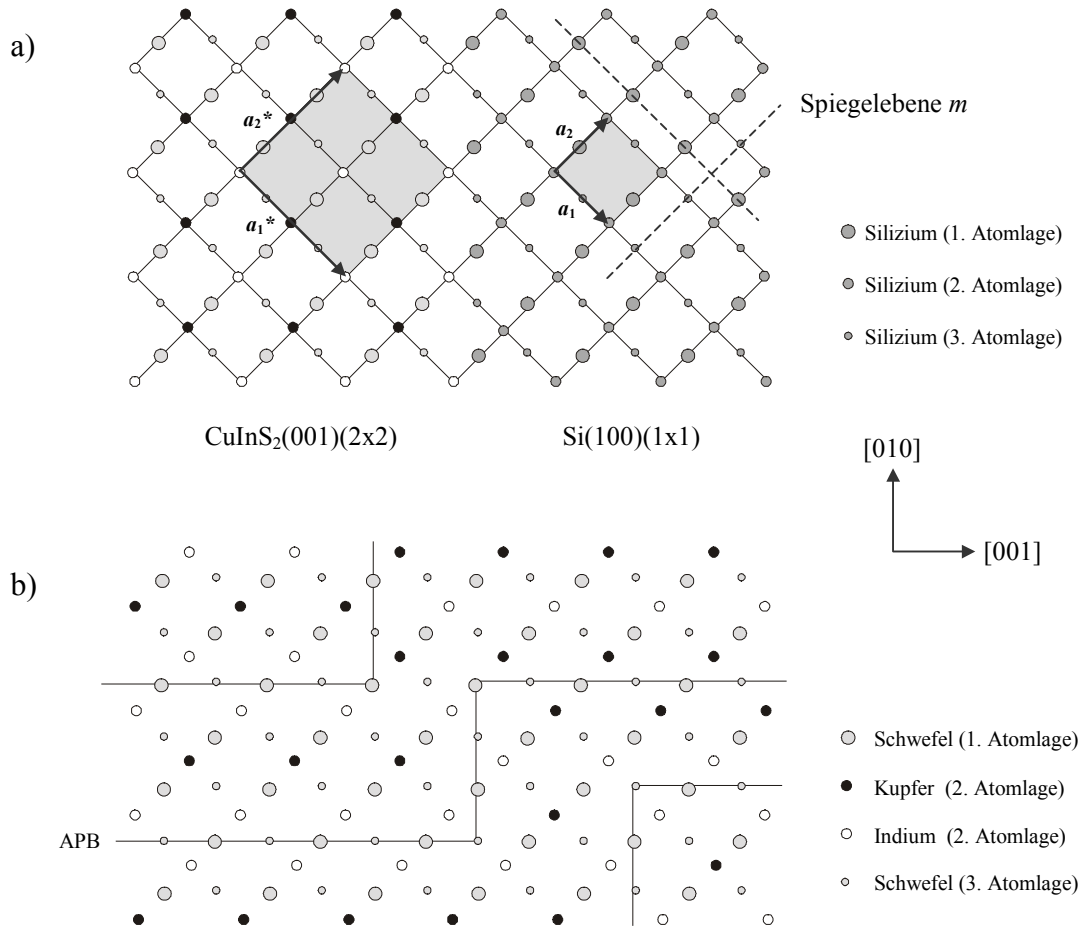


Abbildung 6.20: a) $\text{Si}(100)$ - und $\text{CuInS}_2(001)$ -Oberflächeneinheitszellen mit den zugehörigen Gittervektoren a_1 , a_2 , a_1^* und a_2^* , b) $\text{CuInS}_2(001)$ -Oberfläche mit Antiphasengrenzen (die Atombindungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Im Gegensatz dazu zeigen die LEED-Bilder der In-reichen Probe P068 in Abbildung 6.21 Reflexe, die mit zunehmender Anregungsenergie entlang den $[011]$ -, $[0\bar{1}1]$ -, $[01\bar{1}]$ - und $[0\bar{1}\bar{1}]$ -Richtungen nach außen wandern. Die Ursache für diese zusätzlichen Reflexe sind facettierte Oberflächen, die ebenfalls in diese Richtungen geneigt sind. Es werden $\text{CuInS}_2\{112\}$ -Facetten vermutet, da diese mit nur einer freien Bindung pro Oberflächenatom die geringste Oberflächenenergie besitzen und daher stabiler sind als andere Oberflächenorientierungen. Einen möglichen Erklärungsansatz für die Ausbildung von $\text{CuInS}_2\{112\}$ -Facetten liefert das Modell des kinetisch kontrollierten Kristall-

wachstums. So ist erstens zu erwarten, daß der Diffusionskoeffizient D der Cu-Atome auf der CuInS_2 -Oberfläche orientierungsabhängig ist und zweitens, daß er mit zunehmender In-Konzentration abnimmt. Dies kann zu einem geordneten 3-dimensionalen Wachstum von CuInS_2 auf $\text{Si}(100)$ führen, bei dem sich Inseln bilden, deren Außenflächen $\text{CuInS}_2\{112\}$ orientiert sind. Ist auf diesen Flächen die Oberflächendiffusion der Cu-Atome gegenüber den $\text{CuInS}_2\{100\}$ - oder $\text{CuInS}_2\{001\}$ -Flächen erhöht, so bleiben diese erhalten und wachsen als Mikrofacetten in der Wachstumsfront mit. Im Vergleich zu P066 sind Kontrast und Schärfe der Reflexe von P068 schlechter, was auf eine geringere kristalline Qualität des Films hindeutet. Dagegen wird für die Cu-reichste Probe P067 gar kein LEED-Bild gefunden. Mittels XPS-Methoden läßt sich jedoch bei dieser Probe die Segregation einer ungeordneten CuS-Phase an der CuInS_2 -Oberfläche nachweisen.

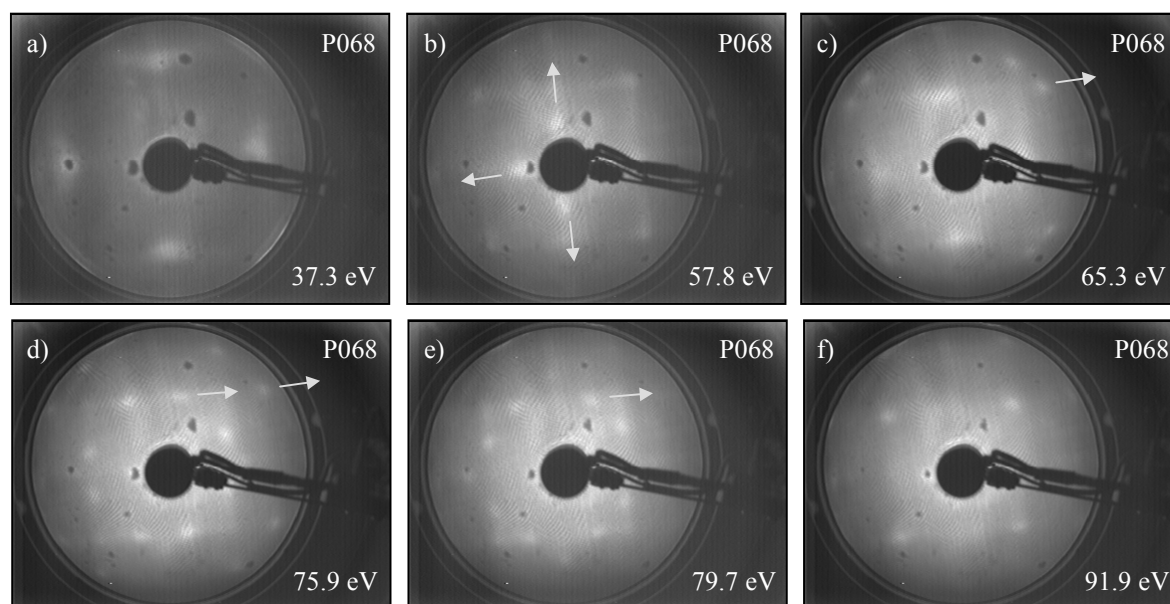
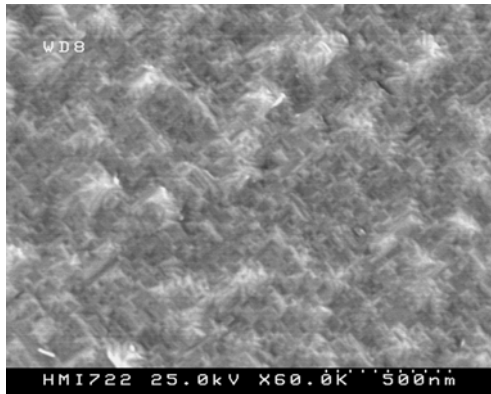


Abbildung 6.21: LEED-Aufnahmen der Probe P068 bei unterschiedlichen kinetischen Energien der einfallenden Elektronen. Zusätzlich sind die Richtungen der Positionsänderungen ausgewählter Reflexe der Facettenflächen eingezeichnet (näheres siehe Text).

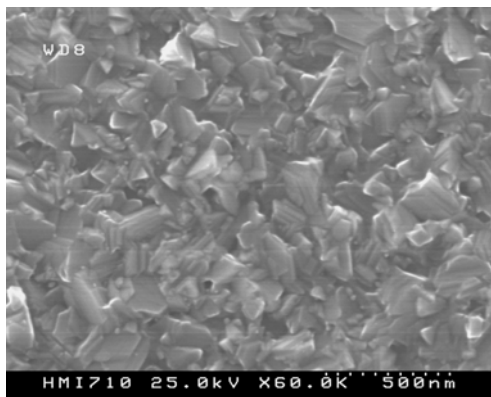
Weiter sind in Abbildung 6.22 die REM-Bilder der Proben P066 bis P068 zu sehen. Die Oberfläche der Schicht P068 ist am feingliedrigsten und läßt sich in ihrer Struktur von den zwei senkrecht aufeinander stehenden Spiegelebenen m des $\text{Si}(100)$ -Substrats ableiten, die eine 4-zählige Oberflächensymmetrie des CuInS_2 -Films zur Folge haben, ermöglicht durch die Epitaxierelationen $\text{Si}\{100\}||\text{CuInS}_2\{100\}$ und $\text{Si}\{100\}||\text{CuInS}_2\{001\}$. Im Gegensatz dazu sind die Strukturen der nahstöchiometrischen Probe P066 mit Ausdehnungen von bis zu 200 nm deutlich größer, lassen aber

anhand ihrer Morphologie keine Rückschlüsse auf die Symmetrieeigenschaften des Filmes zu. Es scheint sogar, als ob 3-zählige und 4-zählige Drehachsen nebeneinander koexistieren und Hohlräume im Film vorhanden sind. Die Oberfläche der Cu-reichsten Probe P067 ist wieder kleiner strukturiert, was möglicherweise auf eine vollständige Bedeckung einer ungeordneten, sehr dünnen CuS-Phase zurückgeführt werden kann.

P068



P066



P067

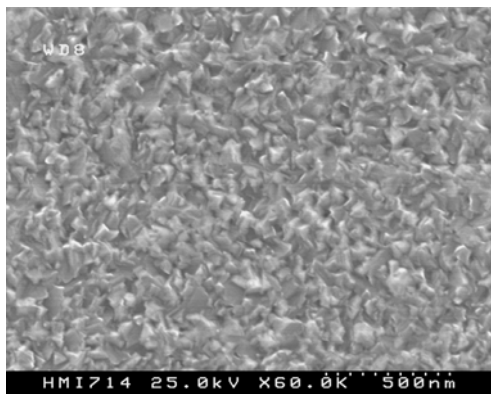


Abbildung 6.22: REM-Aufnahmen der Filme P066 bis P068 in Draufsicht bei gleicher Vergrößerung.

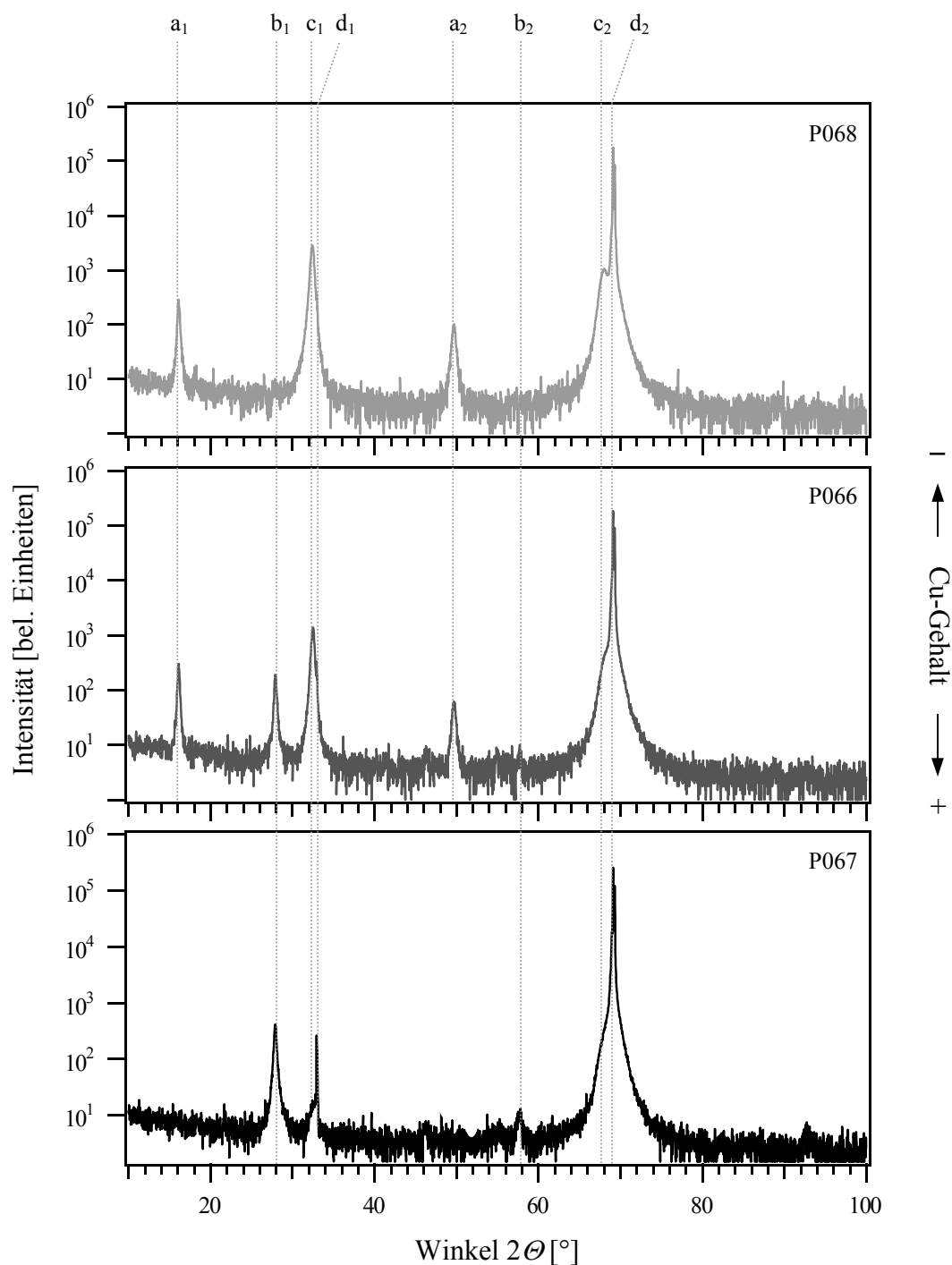


Abbildung 6.23: Röntgendiffraktogramme (XRD) der Schichten P066 bis P068.
Die Peaklagen a bis d werden im Text näher erläutert.

Die in Abbildung 6.23 gezeigten XRD-Spektren liefern eine Erklärung für die in den REM-Bildern gefundene Oberflächenmorphologie. Es sind mit a bis d gekennzeichnete Linien zu sehen, deren Zuordnung in Tabelle 6.3 näher beschrieben wird. So zeigt die In-reichste Probe P068 nur CuInS_2 -Linien (a, c), die zur CuAu- oder Chalkopyritordnung gehören und die durch die Epitaxierelationen

Si{100}||CuInS₂{100} oder Si{100}||CuInS₂{001} erklärt werden können. Aus der Lage des c₁-Peaks und des damit verbundenen Netzebenenabstandes folgt $d_{100} := a = 5.50 \pm 0.008 \text{ \AA}$ bzw. $d_{001} := c = 11.00 \pm 0.016 \text{ \AA}$, d.h. der gemessene Wert des Netzebenenabstandes d_{hkl} paßt besser zur Epitaxierelationen Si{100}||CuInS₂{001} als zur Epitaxierelationen Si{100}||CuInS₂{100}. Dagegen kommen in der nahstöchiometrischen Probe P066 neben den bisher beschriebenen Linien noch Linien vom Typ b hinzu, die zu CuAu{111}- bzw. Chalkopyrit{112}-Netzebenen gehören. Diese Netzebenen lassen sich jedoch nicht mit dem Konzept korrespondierender Flächenpaare beschreiben. Es liegt die Vermutung nahe, daß eine erhöhte Cu-Konzentration in der initiellen Wachstumsphase eine gestörte, Cu-reiche Grenzflächenphase mit gegenüber der Si(100)-Oberfläche geänderten Symmetrieeigenschaften zur Folge hat. Dieser Sachverhalt wird bestätigt durch das XRD-Spektrum der Probe P067 in dem ausschließlich Linien vom Typ b und sehr schwach vom Typ c zu sehen sind, d.h. der Film wächst hauptsächlich entsprechend der Epitaxierelation Si{100}||CuInS₂{112} auf. Dieser Wechsel von einer (100)-Substratoberfläche hin zu einer (112)-Chalkopyritoberfläche kann nur durch den massiven Einbau von Defekten oder Fremdphasen vermittelt werden. Die Folge ist eine sehr schlechte kristalline Qualität des Films im Volumen und an der Oberfläche. Damit wird klar, warum an der Probe P067 keine Beugungsreflexe im LEED-Bild zu finden sind. Auffallend ist, daß sich in keinem der XRD-Spektren Fremdphasen nachweisen lassen, obwohl an den Oberflächen von P066 und P067 mittels XPS 2-wertiges Cu gefunden wurde.

Peak	$2\theta [^\circ]$	Zuordnung	Netzebene	$d_{hkl} [\text{\AA}]$
a ₁	16.08 ± 0.05	CuInS ₂ ^{CuAu}	(001)	5.507 ± 0.017
b ₁	27.92 ± 0.05	CuInS ₂ ^{CuAu/Chp}	(111)/(112)	3.193 ± 0.006
c ₁	32.53 ± 0.05	CuInS ₂ ^{Chp}	(200)/(004)	2.750 ± 0.004
d ₁	32.92 ± 0.05	Si	(200)	2.719 ± 0.004
a ₂	49.66 ± 0.05	CuInS ₂ ^{CuAu}	(003)	1.834 ± 0.002
b ₂	57.66 ± 0.05	CuInS ₂ ^{CuAu/Chp}	(222)/(224)	1.597 ± 0.001
c ₂	67.99 ± 0.05	CuInS ₂ ^{Chp}	(400)/(008)	1.378 ± 0.001
d ₂	69.09 ± 0.05	Si	(400)	1.358 ± 0.001

Tabelle 6.3: Zusammenstellung aller in den Diffraktogrammen der Schichten P066 bis P068 vorkommenden Linien.

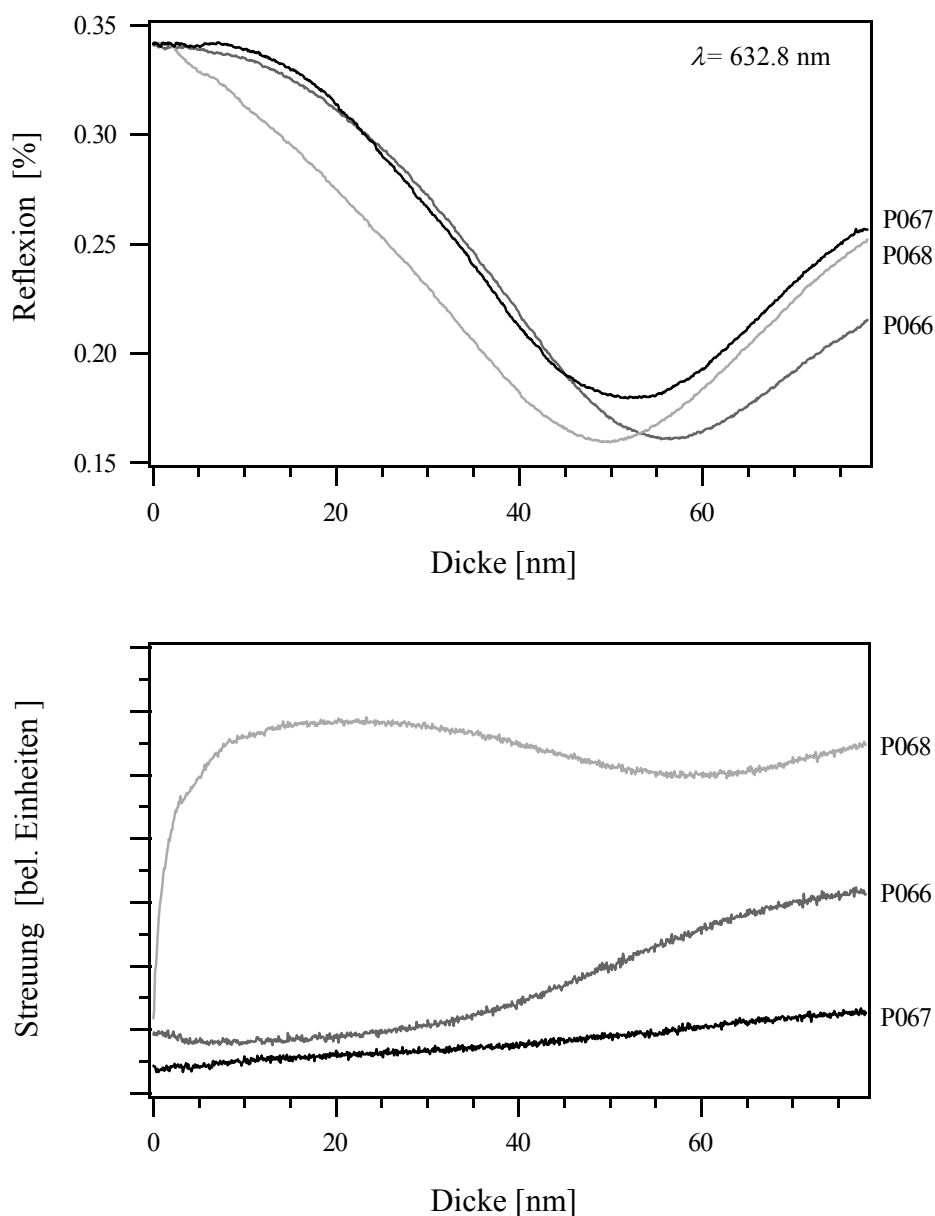


Abbildung 6.24: Lichtreflexion (NIR) und -streuung (LLS) an den Oberflächen der Proben P066 bis P068 während des Wachstums von CuInS_2 auf $\text{Si}(100)$ als Funktion der Schichtdicke. Die Streulichtsignale wurden der besseren Übersichtlichkeit wegen leicht gegeneinander verschoben.

Des weiteren sind in Abbildung 6.24 die optischen Daten dargestellt. Es sind sowohl die Reflexions- als auch die Streulichtsignale über der Dicke der Filme zu sehen. Für alle Schichten gilt: Die Reflexionsdaten lassen sich nicht durch einen einzigen Satz optischer Konstanten (n , k) anpassen, d.h. es muß in allen Fällen mit geschichteten Filmsystemen gerechnet werden. Des weiteren fällt auf, daß die Reflexionssignale in den ersten 20 nm des Filmwachstums starke Unregelmäßigkeiten aufweisen. Dies deutet auf dynamische Wachstumsprozesse an der Grenz-

fläche hin, die eine Änderung der optischen Konstanten zur Folge haben. Der gegenüber P066 bzw. P067 steile Anstieg im Reflexionssignal von P068 kann mit einem 3-dimensionalen, initiellen Wachstumsmodus erklärt werden, der zur $\{112\}$ -Mikrofacettierung der Oberfläche führt.

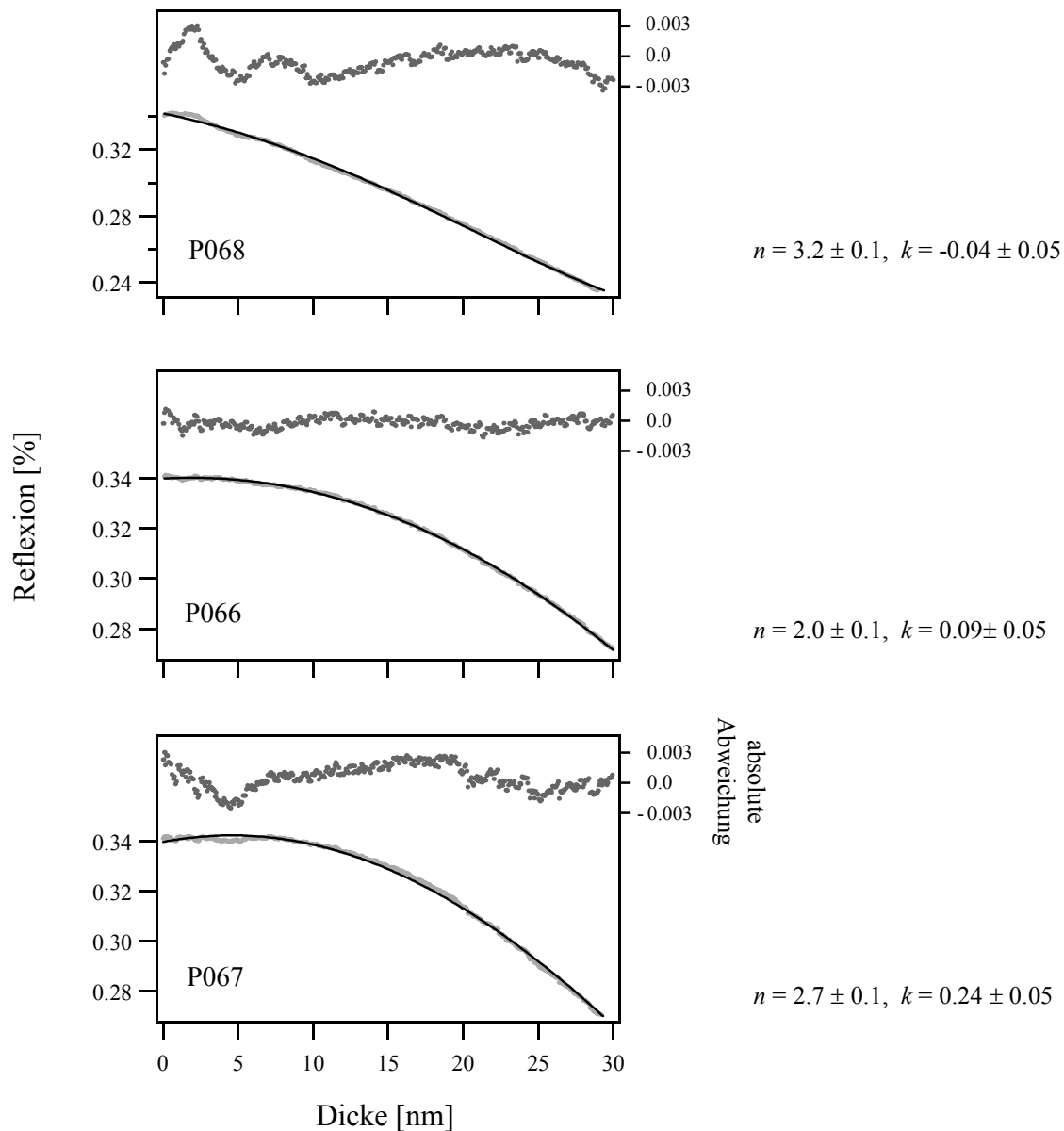


Abbildung 6.25: Reflexionssignale und deren Anpassung für die ersten 30 nm der aufgewachsenen Filme P066 bis P068. Angegeben ist zudem die absolute Abweichung der Meßpunkte von der Anpassungskurve.

Aus den Streulichtsignalen folgt, daß die Schichten mit zunehmendem Cu-Gehalt glatter werden, wobei aus dem Vergleich der Reflexions- und der Streulichtdaten ersichtlich wird, daß die Morphologie der Oberfläche eine große Rolle spielt. So führt die $\{112\}$ -Mikrofacettierung auf der

Oberfläche von P068 zu einer erhöhten Streuung, die in der initiellen Wachstumsphase beginnt und die im Reflexionssignal eine verringerte Intensität bewirkt. Aus dieser Beobachtung kann sofort auf ein 3-dimensionales initiales Wachstum im In-reichen Präparationsregime geschlossen werden.

In Abbildung 6.25 sind die Reflexionssignale der Filme P066 bis P068 für die ersten 30 nm und deren Anpassung zu sehen. Anhand der gewonnen optischen Konstanten n und k wird ersichtlich, daß die Anpassung für P068 physikalisch nicht sinnvoll ist, da k negativ ist. Selbst die Anpassung eines Mehrschichtsystems gelingt nicht und ergibt ebenfalls negative Werte für k . In diesem Fall spielt die Mikrofacettierung bei der Reflexion doch eine größere Rolle als angenommen. So bilden die $\{112\}$ -Facetten auf dem Si(100)-Substrat vierseitige Pyramidenstümpfe mit quadratischen Grundrissen, deren $\{112\}$ -Außenflächen um 54° gegen die Horizontale geneigt sind. Es wird deutlich, daß bei dieser Oberflächengeometrie ein Großteil der Lichtintensität eines senkrecht reflektierten Lichtstrahls gestreut wird. Weiter ergibt die Auswertung der optischen Konstanten mit Hilfe der effektiven Medien Näherung in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kapitel 6.1.2 mit zunehmendem Cu-Gehalt eine glattere Si(100)/CuInS₂-Grenzfläche.

Zusammenfassung:

Es wurde die Stöchiometrieabhängigkeit des Filmwachstums auf Si(100) anhand von drei, unter nahezu identischen Bedingungen präparierten CuInS₂-Filmen im nahstöchiometrischen, In-reichen und Cu-reichen Regime mittels den experimentellen Methoden UPS/XPS, LEED, REM, XRD, RBS, NIR und LLS untersucht. Aus den XRD-Messungen folgt, daß im In-reichen Fall die CuInS₂-Schicht entsprechend der Epitaxierelation Si $\{100\}$ ||CuInS₂ $\{100\}$ oder Si $\{100\}$ ||CuInS₂ $\{100\}$ aufwächst. Für das Cu-reiche Präparationsregime wird ein Verwachsungsgesetz entsprechend der Epitaxierelation Si $\{100\}$ ||CuInS₂ $\{112\}$ gefunden. Die nahstöchiometrische Probe enthält dagegen Filmanteile, die beiden Epitaxierelationen genügen. Die LEED-Bilder ergeben Sphalerit geordnete Oberflächen, wobei der In-reiche Film eine CuInS₂ (001)(1x1) Oberfläche mit $\{112\}$ -Facetten zeigt und für die nahstöchiometrische Probe eine CuInS₂ (001)(1x1) Oberfläche gefunden wird. Der Cu-reiche Film zeigt dagegen kein LEED-Bild. Weiter deuten die UPS/XPS-Messungen auf eine CuS-Oberflächenphase im Cu-reichen Präparationsregime hin. Aus dem Vergleich der Ergebnisse der UPS/XPS- und RBS-Messungen folgt ein Konzentrationsgradient in Wachstumsrichtung. Dies wird durch die in Echtzeit während des Filmwachstums ermittelten optischen Daten bestätigt. Außerdem kann aus den Reflexions- und Streulichtsignalen geschlossen werden, daß im In-reichen Fall, die Facettierung schon in der initiellen Wachstumsphase auftritt und zu einem 3-dimensionalen Wachstumsmodus führt. Die Auswertung der Reflexionssignale ergibt außerdem mit zunehmendem Cu-Gehalt glattere innere Grenzflächen.

6.3 Wachstum von CuInS_2 auf Si(110)

In diesem Kapitel wird der Einfluß der Molekularitätsabweichung Δm auf das Wachstum von CuInS_2 auf Si(110) untersucht. Dazu wurden drei CuInS_2 Filme (P072, P073 und P074) auf naß-chemisch präparierten p-Si(110)(1x1):H Substraten (S4) bei unterschiedlicher In-Quellentemperatur ($T_{In} = 803\text{ °C}$, 798 °C und 793 °C) und einer Substrattemperatur von $T_{Sub} = 520\text{ °C}$ hergestellt. Die Wachstumsdauer lag bei 15 min. In Abbildung 6.26 sind die UP/XP-Spektren der Proben P072 und P074 zu sehen. Die Spektren der Probe P073 konnten aufgrund technischer Probleme nicht gemessen werden.

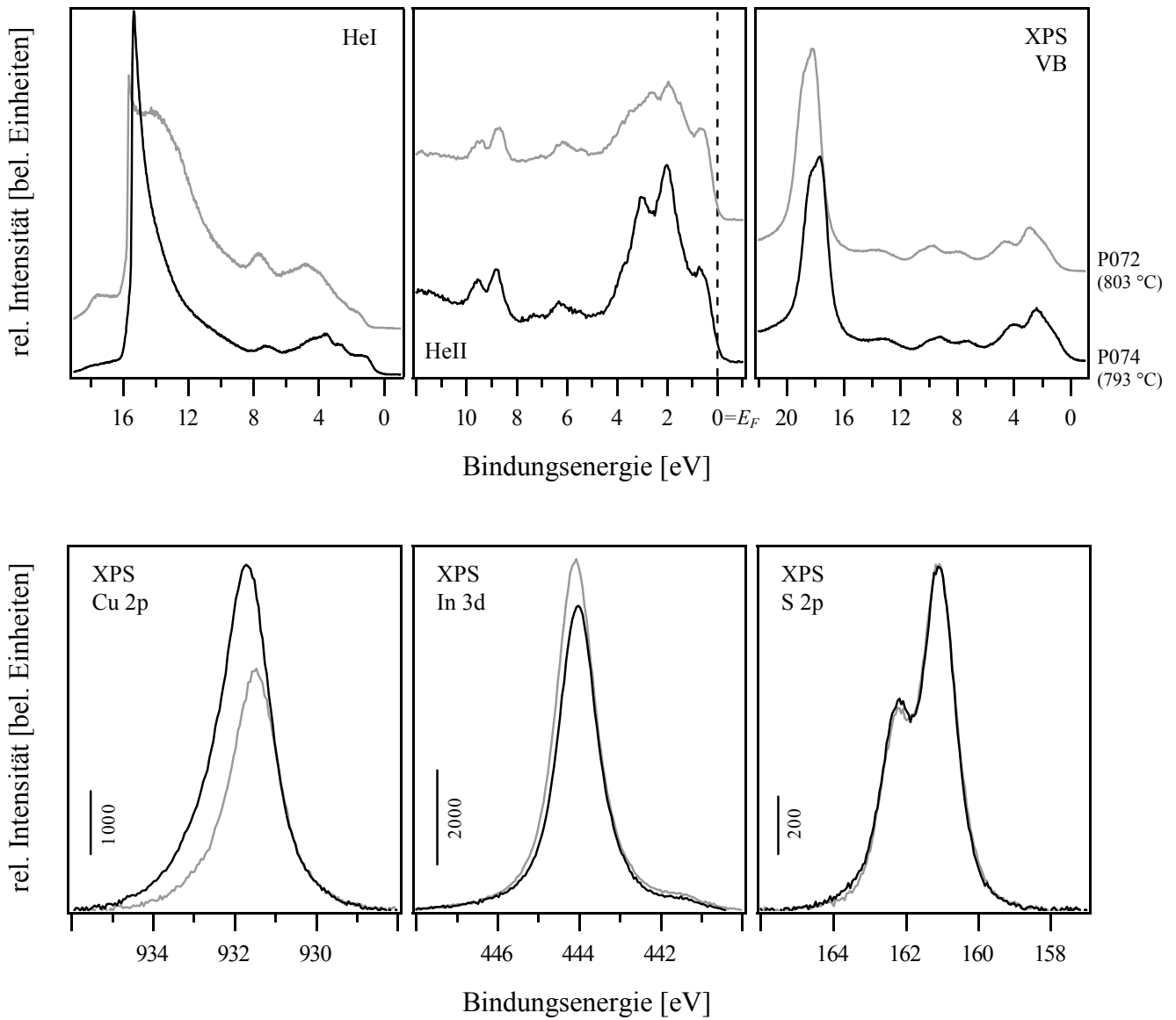


Abbildung 6.26: XP- und UP-Spektren der bei $T_{Sub} = 520\text{ °C}$ präparierten CuInS_2 -Schichten P072 und P074 (Depositionszeit 15 min). Die mittels XPS gemessene Molekularitätsabweichung Δm liegt bei -0.36 ± 0.1 (P072) und -0.09 ± 0.1 (P074).

In den HeI-Spektren ist deutlich ein Unterschied zwischen der Cu-reicheren und der Cu-ärmeren Oberfläche zu erkennen. So zeigt P074 im Bereich von 2 bis 4 eV mehr Struktur als P072. Dieser Sachverhalt macht sich ebenfalls in den HeII-Spektren bemerkbar. Weiter ergeben sich aus den HeII-Spektren die Valenzbandabstände E_{VBM} zu 0.92 ± 0.1 eV (P072) und 0.4 ± 0.1 eV (P074). Damit folgen aus dem Einsatz der Sekundärelektronenkante in den HeI-Spektren die Elektronenaffinitäten χ von 4.82 ± 0.1 eV (P072) und 4.49 ± 0.1 eV (P074). Des weiteren werden aus den XP-Spektren Molekularitätsabweichungen Δm von -0.36 ± 0.1 (P072) und 0.09 ± 0.1 (P074) sowie Stöchiometrieabweichungen Δs von -0.25 ± 0.1 (P072) und -0.23 ± 0.1 (P074) ermittelt. Die RBS-Experimente liefern dagegen Werte für Δm von -0.06 ± 0.1 (P072), 0.00 ± 0.1 (P073) und 0.19 ± 0.1 (P074) sowie Werte für Δs von -0.03 ± 0.1 (P072), 0.00 ± 0.1 (P073) und -0.06 ± 0.1 (P074). Der Unterschied zwischen XPS und RBS-Messungen fällt damit auf Si(110)-Substraten geringer aus als auf Si(111)- oder Si(100)-Substraten.

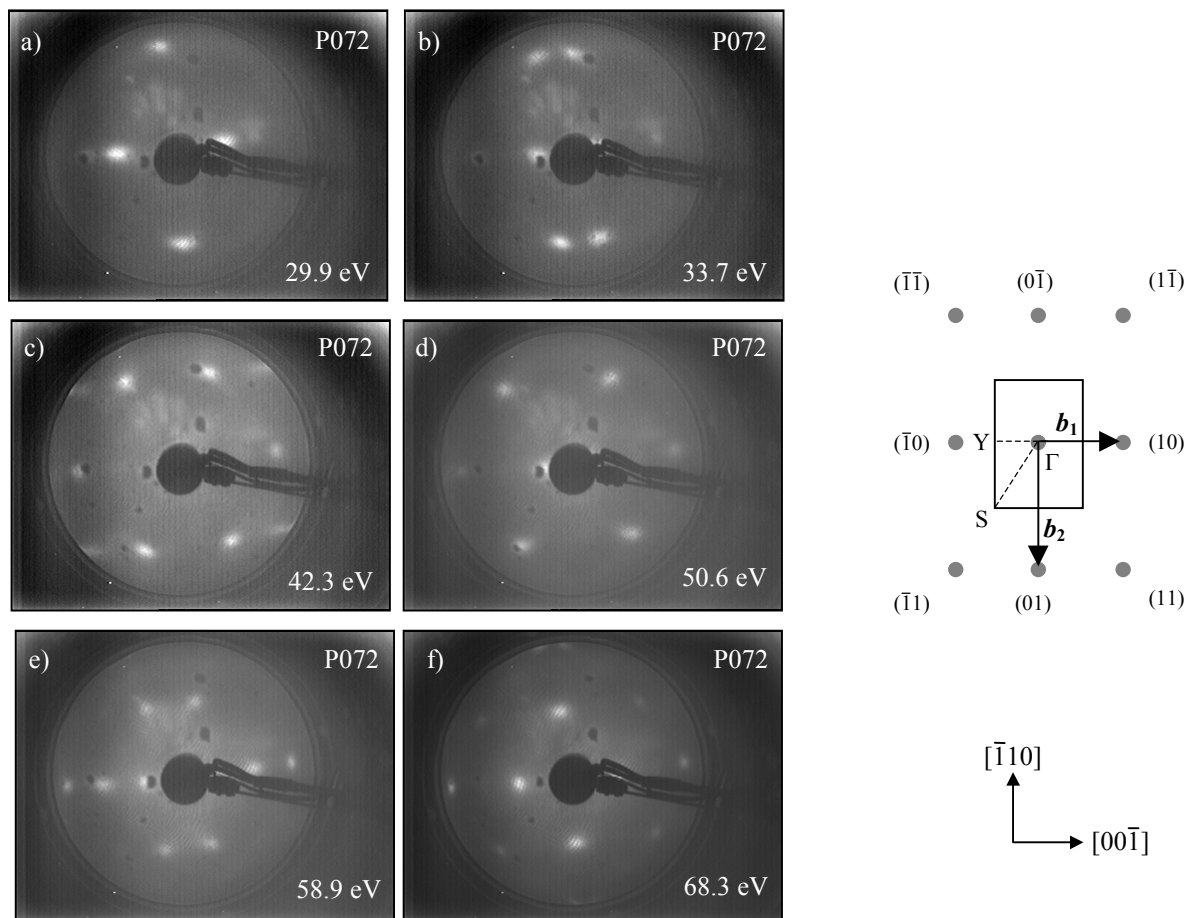


Abbildung 6.27: LEED-Bilder der Schicht P072 bei unterschiedlichen kinetischen Energien der einfallenden Elektronen (die Aufnahmen sind gegenüber dem angegebenen Koordinatensystem leicht nach links verdreht).

In Abbildung 6.27 sind LEED-Aufnahmen der Oberfläche des Filmes P072 zu sehen. Es zeigen sich Reflexe, die mit zunehmender Anregungsenergie entlang $[001]$ und $[00\bar{1}]$ nach außen wandern. Dies kann nur durch eine (112) - bzw. $(11\bar{2})$ -Facettierung der Oberfläche in $[1\bar{1}0]$ -Richtung erklärt werden. Zudem sind keine Überstrukturreflexe sichtbar, die auf eine Chalkopyritstruktur schließen lassen könnten. So wären für die Epitaxierelation $\text{Si}\{110\}||\text{CuInS}_2\{012\}$ eine $\text{CuInS}_2(012)(4\times 1)$ - und für die Epitaxierelation $\text{Si}\{110\}||\text{CuInS}_2\{110\}$ eine $\text{CuInS}_2(110)(4\times 4)$ -Oberfläche zu erwarten. Es liegt also keine Chalkopyrit-, sondern nur eine Sphaleritordnung vor. In Abbildung 6.28 wird eine der möglichen Ursachen für diesen Sachverhalt aufgezeigt.

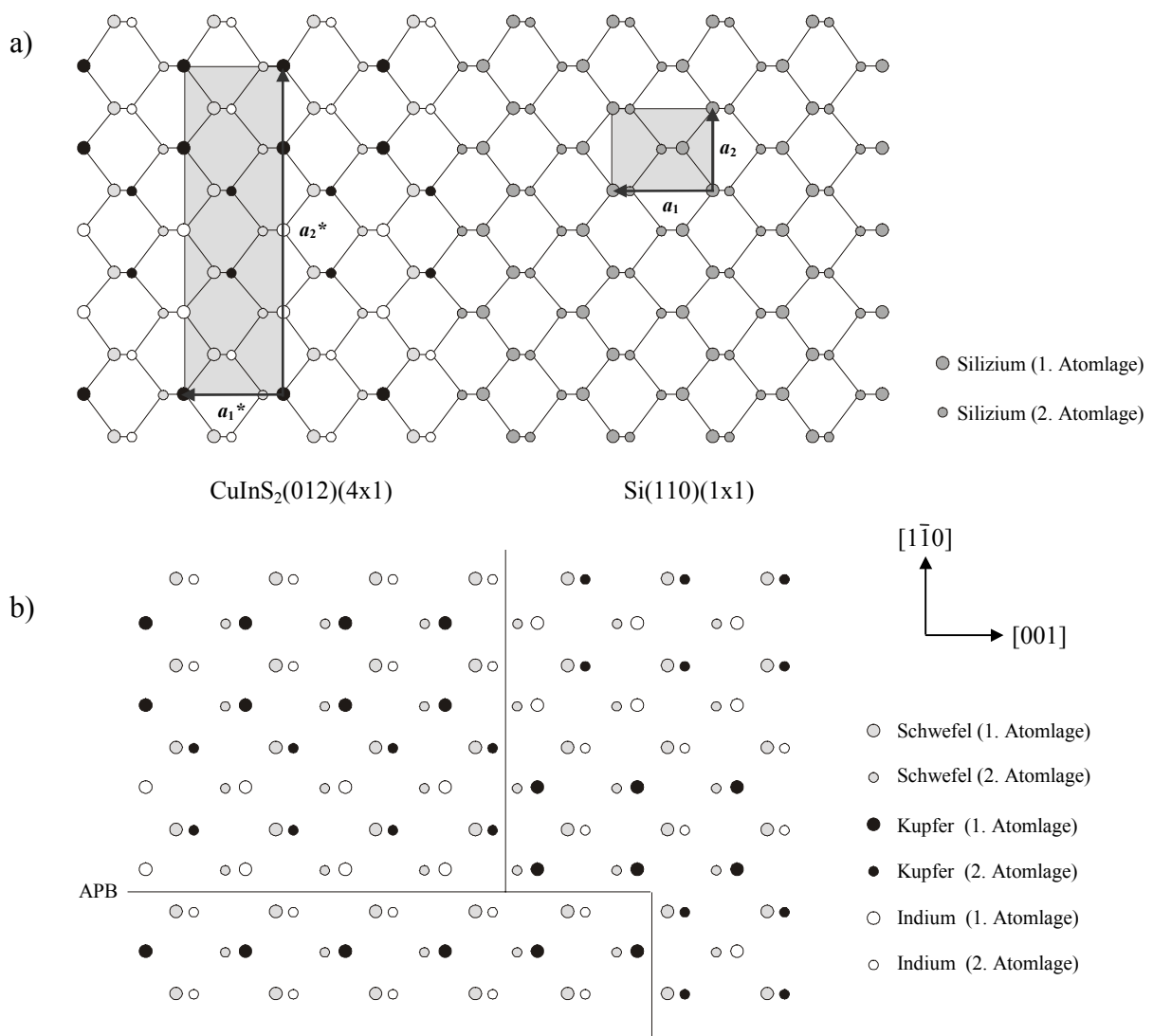


Abbildung 6.28: a) $\text{Si}(110)$ - und $\text{CuInS}_2(012)$ -Oberflächeneinheitenzellen mit den zugehörigen Gittervektoren a_1 , a_2 , a_1^* und a_2^* , b) $\text{CuInS}_2(012)$ -Oberfläche mit Antiphasengrenzen (die Atombindungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Es ist sofort zu erkennen, daß die $\text{CuInS}_2(012)$ -Oberflächeneinheit zelle größer ist als die $\text{Si}(110)$ -Oberflächeneinheit zelle. In Analogie zur Argumentation in Kapitel 6.2 können sich Antiphasengrenzen ausbilden, die eine hohe Defektdichte oder eine Sphaleritordnung zur Folge haben.

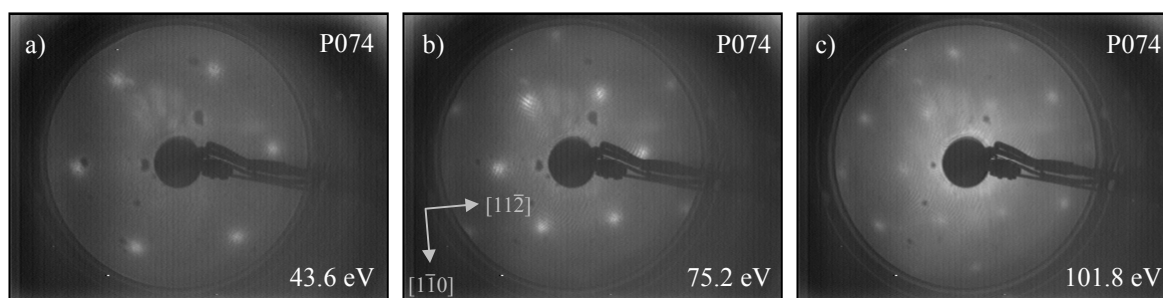
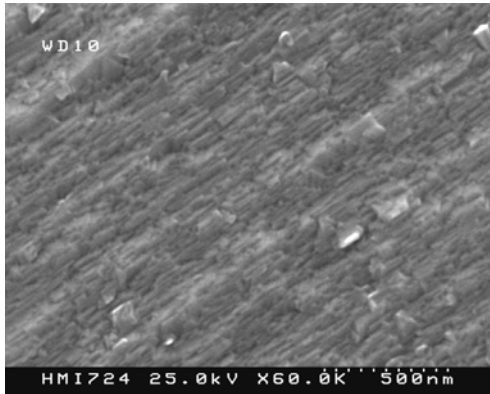


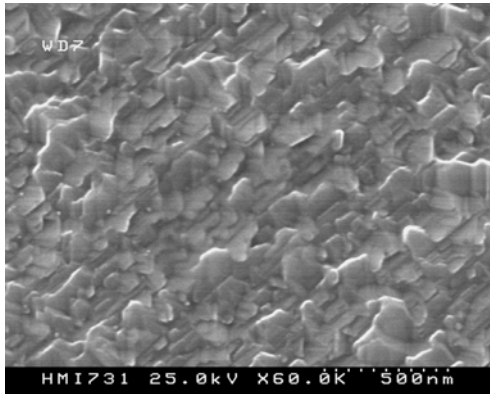
Abbildung 6.29: LEED-Bilder der Schicht P074 bei unterschiedlichen kinetischen Energien der einfallenden Elektronen.

Im Gegensatz dazu zeigen die LEED-Bilder der Cu-reichen Probe P074 in Abbildung 6.29 die 3-zählige Symmetrie einer (1×1) -geordneten (111) -Oberfläche. Dieser Wechsel in der Oberflächenmorphologie ist ebenfalls in den REM-Bildern der Filme P072 bis P074 (Abbildung 6.30) zu erkennen. So ist die In-reichste Probe P072 am feingliedrigsten strukturiert, wobei deutlich eine Vorzugsrichtung sichtbar ist, die mit der $[0\bar{1}1]$ -Orientierung in Zusammenhang gebracht werden kann. Für die nahstöchiometrische Probe P073 werden die Strukturen größer mit einer Ausdehnung von bis zu 100 nm. Die Vorzugsrichtung, die durch das Substrat vorgegeben wird bleibt jedoch erhalten. Die Cu-reiche Probe P074 dagegen besitzt sowohl flächige Bereiche mit einer Ausdehnung von bis zu 300 nm, in denen die 3-zählige Symmetrie der $\text{CuInS}_2(112)$ -Oberfläche dominiert, als auch Gebiete, in denen der Einfluß des Substrates zu erkennen ist. Die Orientierungen der Bereiche im REM-Bild von P074 stimmen mit denen im LEED-Bild überein und sind daher in beiden Abbildungen angegeben. Aus der genauen Analyse wird deutlich, daß die im Cu-reichen Präparationsregime erzeugte Defektkonfiguration beim Wachstum von CuInS_2 auf $\text{Si}(110)$ eine Verkipfung der $\text{CuInS}_2(112)$ -Fläche entlang der $[\bar{1}10]$ -Drehachse um 35° gegen die Horizontale bewirkt. Ob dieser Vorgang schon in der Grenzfläche induziert wird, oder ob es sich um einen kompositionsabhängigen Prozeß beim Wachstum von $\text{CuInS}_2(110)$ oder $\text{CuInS}_2(012)$ handelt, der im Cu-reichen Präparationsregime auftritt kann nicht geklärt werden.

P072



P073



P074

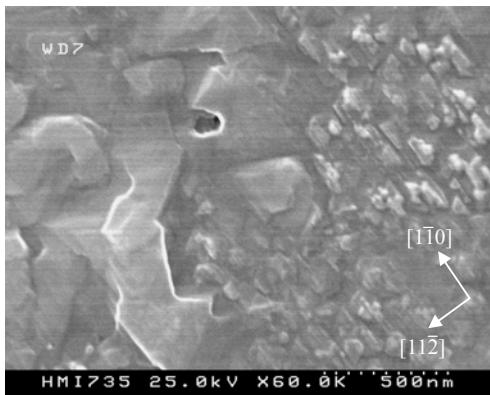


Abbildung 6.30: REM-Aufnahmen der Filme P072 bis P074 in Draufsicht bei gleicher Vergrößerung.

In Abbildung 6.31 sind die XRD-Spektren der Proben zu sehen. Es treten mit a bis f gekennzeichnete Peaks auf, deren Zuordnungen in Tabelle 6.4 aufgeführt sind. So zeigt die In-reichste Probe neben den Substratlinien f noch Peaks der Gruppe b, c und e, bei denen es sich ausschließlich um CuInS_2 -Linien handelt. Außer der zur $\text{CuInS}_2^{\text{CuAu}}$ (110)-Ebene gehörenden Liniengruppe b werden noch sehr schwach der Reflexe c_1 der $\text{CuInS}_2^{\text{Chp}}$ (112)-Ebene und sehr deutlich der Reflex e_1 der $\text{CuInS}_2^{\text{Chp}}$ (220)/(204)-Ebene nachgewiesen. Dies bedeutet, daß der Film hauptsächlich den Epitaxierelationen $\text{Si}\{110\} \parallel \text{CuInS}_2\{110\}$ und $\text{Si}\{110\} \parallel \text{CuInS}_2\{012\}$ entsprechend aufwächst. Das Auftreten der CuAu-Ordnung kann dabei durch den bevorzugten Einbau einer der Kationenspezies an den Quasistufen des Si(110)-Substrates in $[1\bar{1}0]$ -Richtung erklärt werden. Es zeigt sich sogar,

daß die Flächeneinheitszelle der $\text{CuInS}_2^{\text{CuAu}}$ (110)-Ebene identisch ist mit der in der Si(110)-Ebene, d.h. die CuAu-Ordnung ist im LEED nicht von der Sphaleritordnung zu unterscheiden.

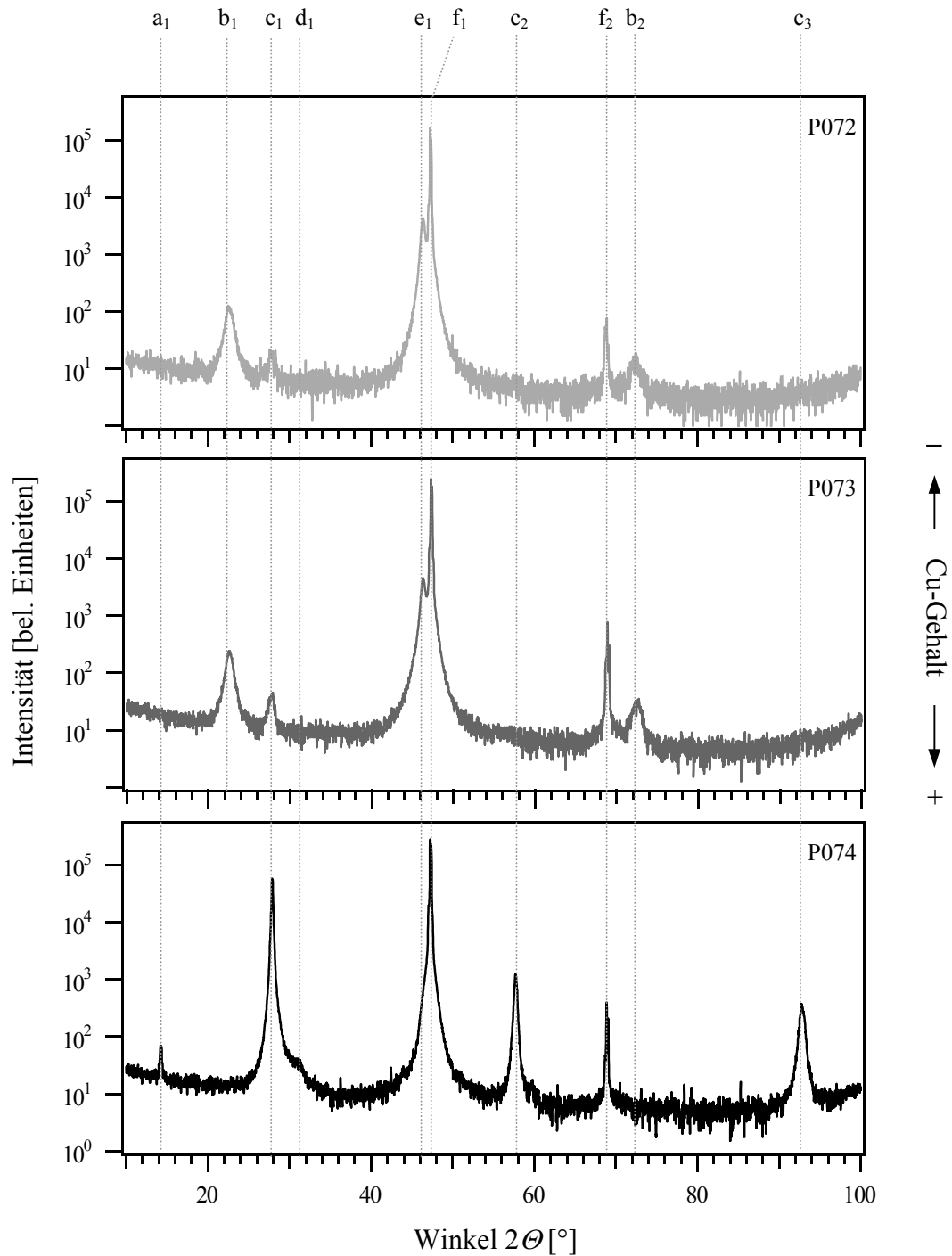


Abbildung 6.31: Röntgendiffraktogramme (XRD) der Schichten P072 bis P074. Die Peaklagen a bis d werden im Text näher erläutert.

Die nahstöchiometrische Probe P073 zeigt ein ähnliches Verhalten, wobei der Reflex der $\text{CuInS}_2^{\text{Chp}}$ (112)-Ebene etwas stärker erscheint. Im Cu-reichen Präparationsregime dagegen ändert sich die Situation deutlich. Es sind fast nur noch die Reflexe c_1 bis c_3 der $\text{CuInS}_2^{\text{Chp}}$ (112)-Ebene zu sehen, wobei die CuAu-Ordnung vollständig verschwunden ist und die e_1 -Linie der $\text{CuInS}_2^{\text{Chp}}$ (220)/(204)-Ebene nur noch als schwache Schulter im Si(220)-Peak erkennbar ist. Der CuInS_2 -Film wächst nun hauptsächlich entsprechend der Epitaxierelation $\text{Si}\{110\} \parallel \text{CuInS}_2\{112\}$ auf. Bemerkenswert ist, daß neben einer Cu_2S -Phase (c_1) auch die CuIn_5S_8 -Phase (a_1) nachgewiesen werden kann. Dieser Sachverhalt deckt sich jedoch mit den Unterschieden in der Oberflächenmorphologie, die im REM-Bild von P074 zu sehen sind. Es wechseln sich großflächige und kleinteilige Bereiche ab; ein Hinweis auf Bereiche mit lateral unterschiedlichen Stöchiometrien.

Peak	$2\theta [^\circ]$	Zuordnung	Netzebene	$d_{hkl} [\text{\AA}]$
a_1	14.32 ± 0.05	CuIn_5S_8	(111)	6.180 ± 0.021
b_1	22.68 ± 0.05	$\text{CuInS}_2^{\text{CuAu}}$	(110)	3.917 ± 0.009
c_1	27.92 ± 0.05	$\text{CuInS}_2^{\text{Chp}}$	(112)	3.193 ± 0.006
d_1	30.95 ± 0.05	Cu_2S	(041)	2.887 ± 0.005
e_1	46.35 ± 0.05	$\text{CuInS}_2^{\text{Chp}}$	(220)/(204)	1.957 ± 0.002
f_1	47.26 ± 0.05	Si	(220)	1.922 ± 0.002
c_2	57.64 ± 0.05	$\text{CuInS}_2^{\text{Chp}}$	(224)	1.598 ± 0.001
f_2	69.08 ± 0.05	Si	(400)	1.359 ± 0.001
b_2	72.29 ± 0.05	$\text{CuInS}_2^{\text{CuAu}}$	(330)	1.306 ± 0.001
c_3	92.51 ± 0.05	$\text{CuInS}_2^{\text{Chp}}$	(336)	1.066 ± 0.001

Tabelle 6.4: Zusammenstellung aller in den XRD-Spektren der Schichten P072 bis P074 vorkommenden Linien.

In Abbildung 6.32 sind die optischen Daten über der Schichtdicke aufgetragen. Es sind sowohl die Reflexions- als auch die Streulichtsignale der Proben zu sehen. Demnach erscheinen die ersten 5 nm der Reflexionsdaten etwas gestört, doch dann werden die Signale stetig und lassen sich relativ gut durch einen Parametersatz optischer Konstanten n und k anpassen. Für die Proben P072 und P073 folgen jedoch negative Werte für k , was physikalisch nicht sinnvoll ist. Eine Erklärung liefern wie schon in Kapitel 6.2 Rauigkeitseffekte, die durch Mikrofacettierung der Oberfläche verursacht

werden. So stellen die auf dem Si(110)-Substrat entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung ausgerichteten (112)- und $(11\bar{2})$ -Facetten um jeweils 35° gegen die Horizontale geneigte Flächen dar, an denen das einfallende Licht gestreut werden kann. Damit lässt sich das höhere Streulichtsignal der Proben P072 und P073 erklären, wobei der langsame Anstieg darauf hindeutet, daß die Mikrofacettierung mit zunehmender Schichtdicke zunimmt.

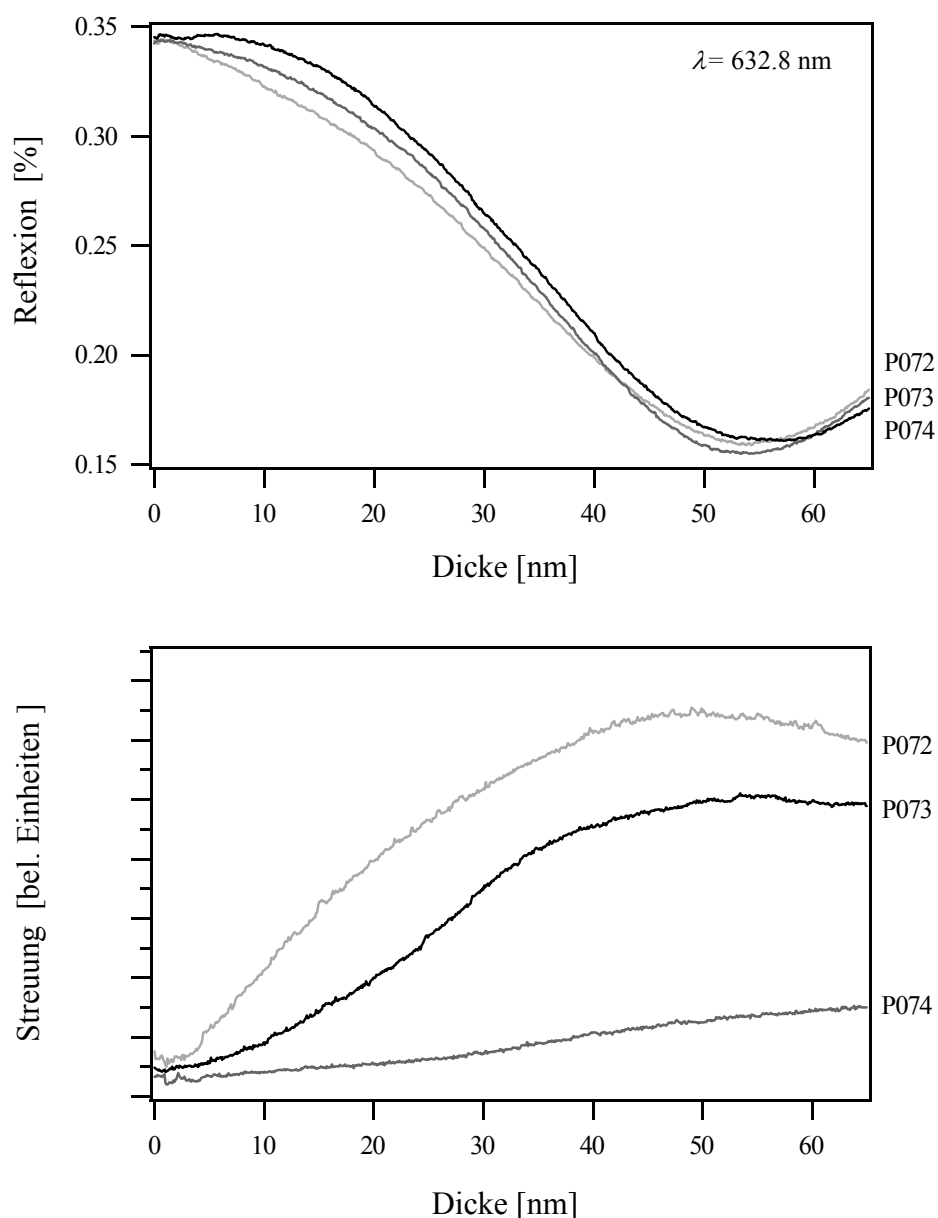


Abbildung 6.32: Lichtreflexion (NIR) und -streuung (LLS) an den Oberflächen der Proben P072 bis P074 während des Wachstums von CuInS_2 auf Si(110) als Funktion der Schichtdicke. Die Streulichtsignale wurden der besseren Übersichtlichkeit wegen leicht gegeneinander verschoben.

Für die Cu-reiche Probe P074 werden optische Konstanten von $n = 3.1$ und $k = 0.24$ ermittelt. Diese Werte sind im Vergleich zu den bisher gemessenen optischen Daten von CuInS_2 zu hoch, die Größenordnung paßt jedoch sehr gut.

Zusammenfassung:

Es wurde die Stöchiometrieabhängigkeit des Filmwachstums auf $\text{Si}(110)$ anhand von drei, unter nahezu identischen Bedingungen präparierten CuInS_2 -Filmen im nahstöchiometrischen, In-reichen und Cu-reichen Regime mittels den experimentellen Methoden UPS/XPS, LEED, REM, XRD, RBS, NIR und LLS untersucht. Aus den XRD-Messungen folgt, daß im In-reichen Fall die CuInS_2 -Schicht entsprechend der Epitaxierelation $\text{Si}\{110\}||\text{CuInS}_2\{110\}$ und $\text{Si}\{110\}||\text{CuInS}_2\{012\}$ aufwächst. Für das Cu-reiche Präparationsregime wird ein Verwachsungsgesetz entsprechend der Epitaxierelation $\text{Si}\{110\}||\text{CuInS}_2\{112\}$ gefunden. Die nahstöchiometrische Probe enthält dagegen Filmanteile, die beiden Epitaxierelationen genügen. Aus den LEED-Bildern ergeben sich Sphalerit geordnete Oberflächen, wobei der In-reiche Film eine $\text{CuInS}_2(012)(1 \times 1)$ Oberfläche mit (112) - und $(11\bar{2})$ -Facetten in $[1\bar{1}0]$ -Richtung zeigt. Für die Cu-reiche Probe wird eine $\text{CuInS}_2(112)(1 \times 1)$ Oberfläche gefunden. Aus dem Vergleich der Ergebnisse der UPS/XPS- und RBS-Messungen folgt ein Konzentrationsgradient in Wachstumsrichtung, der jedoch weniger stark ausgeprägt ist wie beim Wachstum auf $\text{Si}(111)$ - und $\text{Si}(100)$ -Substraten. Dies wird durch die in Echtzeit während des Filmwachstums ermittelten optischen Daten bestätigt. Es wird vermutet, daß die Mikrofacettierung durch einen kinetisch kontrollierten Effekt des CuInS_2 -Wachstums in $[110]$ -Richtung verursacht wird und weniger durch die Morphologie des $\text{Si}(110)$ -Substrats.

7 Vergleichende Betrachtung der Heteroepitaxie-Ergebnisse von CuInS_2 auf Si

Im folgenden werden die bisherigen Ergebnisse der heteroepitaktisch hergestellten CuInS_2 -Schichten aus Kapitel 6 zusammengeführt. Die HeI- und HeII-Spektren der auf Si(111) und Si(110) im Cu-reichen Präparationsregime gewachsenen CuInS_2 -Filme zeigen ähnliche und deutlich ausgeprägte Strukturen im Bereich der Valenzbandkante. Diese können nach Yamamoto den Peaks A und B zugeordnet werden [54], wohingegen bei der Präparation von CuInS_2 auf Si(100) die Peaks B und C dominieren. Die in ihrer Intensität variierenden Linien A und C lassen sich beide auf Cu 3d - S 3p-Zustände zurückführen, wobei die zu A gehörenden Zustände antibindend sind mit einem höheren Cu 3d-Anteil und die zu C gehörenden Zustände bindend mit einem höheren S 3p-Anteil. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß die Änderungen in den HeII-Spektren vor allem durch unterschiedliche Bindungskonfigurationen des Schwefels verursacht werden. So können S-Atome auf der CuInS_2 (100)-Oberfläche die Brückenplätze besetzen und sind daher vollständig abgesättigt. Dagegen wird S auf CuInS_2 (112)- oder CuInS_2 (110)-Oberflächen vor allem auf Plätzen eingebaut, auf denen er nicht vollständig abgesättigt und vermutlich hybridisiert vorliegt, d.h. es liegen entweder freie S-Bindungen vor oder es kann weiterer Schwefel an der Oberfläche angelagert werden, was bei den gegebenen Präparationsbedingungen wahrscheinlicher ist. Da beide Oberflächen in ihrer Struktur Unterschiede aufweisen, sind unterschiedliche Spektren plausibel. Ähnlich argumentieren R. Hunger und Mitarbeiter, die die auf Si(100) gefundene Struktur C im HeII-Spektrum dem Oberflächenzustand einer freien S-Bindung zuschreiben [220]. Weiter wurde gefunden, daß der Valenzbandoffset E_{VBM} unabhängig von der Orientierung ist und je nach Kationenverhältnis von 0.4 ± 0.1 eV im Cu-reichen bis 1.2 ± 0.1 eV im In-reichen Präparationsregime reicht. Damit ist eine Änderung der Oberflächenmorphologie verbunden, d.h. mit zunehmendem Cu-Gehalt werden die Oberflächenstrukturen großflächiger. Ein ähnliches Verhalten ergibt sich für die Elektronenaffinität χ mit Werten von 4.3 ± 0.1 eV bis 4.9 ± 0.1 eV. Aus den XPS-Untersuchungen folgen Molekularitätsabweichungen Δm von -0.47 ± 0.1 bis 0.09 ± 0.1 und Stöchiometrieabweichungen Δs von -0.28 ± 0.1 bis -0.12 ± 0.1 , d.h. die Filme erscheinen an der Oberfläche schwefelarm. Außerdem werden mit zunehmendem Cu-Gehalt die Cu 2p-Linien zu höheren und die In 3d-Linien zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben, wogegen die S 2p-Linien in ihrer Lage unverändert bleiben. Daraus kann abgeleitet werden, daß die Valenzelektronenkonfiguration der S-Atome mit der Komposition unverändert bleibt, d.h. es liegt vor allem S^{2-} vor. Dagegen ändert sich die Valenzelektronenkonfiguration der Cu-Atome bzw. In-

Atome; scheinbar nimmt die relative Wertigkeit der Cu-Atome mit zunehmenden Cu-Gehalt zu und die der In-Atome ab. Ein genauere Analyse der elektronischen Verhältnisse an der CuInS_2 -Oberfläche erfolgt in Kapitel 7.2 anhand der Auswertung weiterer Schichten und damit einer verbesserten Statistik.

Die LEED-Daten legen nahe, daß bei der Heteroepitaxie von CuInS_2 auf Si nicht die gewünschte Chalkopyrit-, sondern die Sphaleritordnung entsteht. Dies kann anhand unterschiedlicher Symmetrieeigenschaften der Oberflächeneinheitenzellen korrespondierender CuInS_2 - und Si-Flächenpaare erklärt werden. So lassen sich die Chalkopyrit-Oberflächeneinheitenzellen der untersuchten Flächen durch Vielfache der korrespondierenden Si-Oberflächengittervektoren darstellen. Beim Zusammenwachsen der ersten Monolage kann dies zur Ausbildung von Antiphasengrenzen führen, d.h. die Keime wachsen nicht kohärent zusammen. Die zu Beginn des Wachstums entstandenen grenzflächennahen Defekte bewirken aufgrund der Einhaltung der Ladungsneutralität weitere Defekte in den nachfolgenden, aufwachsenden Lagen und somit im gesamten Film. Die weitere Auswertung der LEED-Bilder ergibt zudem eine kompositionsabhängige Wachstumsmorphologie für die unterschiedlichen Substratorientierungen. Dies wird ebenfalls anhand von XRD-Messungen bestätigt.

Substrat	Präparationsregime		
	Cu-reich	nahstöchiometrisch	In-reich
Si(111)	$\text{CuInS}_2(112)(1 \times 1)$ $\text{Si}\{111\} \text{CuInS}_2\{112\}$	$\text{CuInS}_2(112)(2 \times 1)$ $\text{Si}\{111\} \text{CuInS}_2\{112\}$	$\text{CuInS}_2(112)(1 \times 1)$ $\text{Si}\{111\} \text{CuInS}_2\{112\}$
Si(110)	$\text{CuInS}_2(112)(1 \times 1)$ $\text{Si}\{110\} \text{CuInS}_2\{112\}$	nicht gemessen $\text{Si}\{110\} \text{CuInS}_2\{110\}$ $\text{Si}\{110\} \text{CuInS}_2\{112\}$	$\text{CuInS}_2(012)(1 \times 1)$ <small>(112)-, (112)-facettiert</small> $\text{Si}\{110\} \text{CuInS}_2\{110\}$ $\text{Si}\{110\} \text{CuInS}_2\{012\}$
Si(100)	kein LEED $\text{Si}\{100\} \text{CuInS}_2\{112\}$	$\text{CuInS}_2(001)(1 \times 1)$ $\text{Si}\{100\} \text{CuInS}_2\{100\}$ $\text{Si}\{100\} \text{CuInS}_2\{112\}$	$\text{CuInS}_2(001)(1 \times 1)$ <small>$\{112\}$-facettiert</small> $\text{Si}\{100\} \text{CuInS}_2\{100\}$ $\text{Si}\{100\} \text{CuInS}_2\{002\}$

Tabelle 7.1: LEED- und XRD-Ergebnisse im Überblick. Es sind sowohl die Oberflächenstrukturen (erste Zeile) als auch die Epitaxierelationen (zweite Zeile) in Abhängigkeit vom Präparationsregime und der Substratorientierung aufgelistet.

In Tabelle 7.1 sind daher die Ergebnisse der LEED- und XRD-Experimente aus Kapitel 6 für unterschiedliche Substratorientierungen zusammengefaßt. Es ist zu erkennen, daß die LEED- und die XRD-Ergebnisse konsistent sind, wobei im Cu-reichen Präparationsregime der Trend zu $[112]$ -orientiertem Wachstum abgeleitet werden kann. Im In-reichen Präparationsregime dagegen werden Epitaxierelationen gefunden, die dem Konzept korrespondierender Flächenpaare entsprechen. Es bilden sich jedoch auf den nicht $[112]$ -orientierten CuInS_2 -Oberflächen $\{112\}$ -Mikrofacetten aus, deren Ursprung beim Wachstum auf $\text{Si}(100)$ -Substraten in der initiellen Wachstumsphase vermutet wird. Dagegen nimmt die Rauigkeit auf $\text{Si}(110)$ -Substraten über der gesamten Schichtdicke stetig zu, d.h. die Mikrofacettierung scheint eng mit der Wachstumsdynamik auf $\text{CuInS}_2\{110\}$ - oder $\text{CuInS}_2\{012\}$ -Flächen verknüpft zu sein. Die REM-Bilder stimmen mit den Ergebnissen der LEED- und XRD-Messungen überein. Im In-reichen Regime zeichnen sich feingliedrige Strukturen ab, die die Symmetrieeigenschaften der CuInS_2 -Filme, vermittelt durch Substrat, erkennen lassen. Im Cu-reichen Präparationsregime hingegen werden die Strukturen großflächiger und es wird teilweise die Oberflächensymmetrie von $\text{CuInS}_2(112)$ -Oberflächen sichtbar. In Analogie zu den Untersuchungen zum Einfluß der Stöchiometrie auf das initiale Wachstum von CuInS_2 auf $\text{Si}(111)$ wird vermutet, daß sich mit zunehmendem Cu-Angebot die Oberflächendiffusion der Cu-Atome erhöht. Dies erklärt auch, warum die Auswertung der NIR-Signale für die initiale Wachstumsphase mit zunehmendem Cu-Gehalt glattere Si/CuInS_2 Grenzflächen ergibt. Des weiteren läßt sich die im nahstöchiometrischen Präparationsregime gefundene (2×1) -Oberflächenstruktur auf das um 4° in $[112]$ -fehlorientierte $\text{Si}(111)$ -Substrat zurückführen, an dessen Stufenkanten es zu einer bevorzugten Nukleation einer Kationenspezies (vermutlich Cu) kommt. Damit kann die in CuInS_2 -Filmen gefundene CuAu-Ordnung anhand kinetisch kontrollierter Prozesse im initiellen Wachstumsstadium erklärt werden. Dies gilt sowohl für $\text{Si}(111)$ - 4° , als auch für $\text{Si}(110)$ - und $\text{Si}(100)$ -Substratoberflächen. Weiter interessant zu erwähnen ist, daß die XRD-Daten der auf $\text{Si}(110)$ - und $\text{Si}(100)$ -Substraten präparierten CuInS_2 -Filme im Gegensatz zu den auf $\text{Si}(111)$ präparierten CuInS_2 -Filme kaum Fremdphasen aufweisen, obwohl die Wachstumsbedingungen trotz unterschiedlicher Substratorientierung sehr ähnlich sind. In diesem Zusammenhang wird vermutet, daß sich beim Wachstum von CuInS_2 auf $\text{Si}(110)$ oder $\text{Si}(100)$ eher ungeordnete, kompositionsabhängige Defektstrukturen bilden, die sich mit XRD-Methoden nicht nachweisen lassen. Dies gilt insbesondere für die Cu-reichen Filme auf $\text{Si}(110)$ - oder $\text{Si}(100)$ -Substraten, bei denen der Wechsel von einem $[110]$ - oder $[100]$ -orientiertem Wachstum zu einem $\text{CuInS}_2(112)$ -Wachstum nur über 2-dimensionale Defektanordnungen vermittelt werden kann. Weiter ergeben sich aus dem Vergleich von XPS- und RBS-Daten Unterschiede in der Volumen- und der Filmzusammensetzung der CuInS_2 -Filme. Dieser Befund wird durch die in Echtzeit durchgeführten NIR-Messungen bestätigt, die auf

einen Konzentrationsgradienten über der Schichtdicke hinweisen. Es werden für dieses Verhalten Grenzflächendefekte oder -effekte verantwortlich gemacht.

7.1 Stöchiometrie und Einfluß der Grenzflächen

Ausgangspunkt der Untersuchungen zum Einfluß der Grenzflächen auf das epitaktische Wachstum von CuInS_2 auf Silizium sind etwa 30 Schichten, die unter Variation der Stöchiometrie, der Wachstumsdauer, der Substratorientierung und Substrattemperatur hergestellt wurden. Die Bestimmung der Stöchiometrie- und der Molekularitätsabweichungen Δs und Δm erfolgte dabei mittels XPS und RBS. Die letztgenannte Methode zeichnet sich im Fall von Cu, In, S und Si dadurch aus, daß bei nicht zu dicken Schichten (abhängig von der Energie des ionisierten Teilchen) die betrachteten elementspezifischen Linien im Spektrum getrennt auftreten und die Komposition des Filmes innerhalb eines relativ kleinen Fehlers von etwa 3 % ermittelt werden kann. Außerdem lassen sich dann aus Simulationen die Schichtdicken und Rauigkeiten mit hoher Genauigkeit abschätzen und somit die Wachstumsraten beim MBE-Prozeß bestimmen. In Abbildung 7.1 sind für die genannten CuInS_2 -Schichten die aus RBS-Experimenten ermittelten Stöchiometrieabweichungen Δs über den Molekularitätsabweichungen Δm aufgetragen.

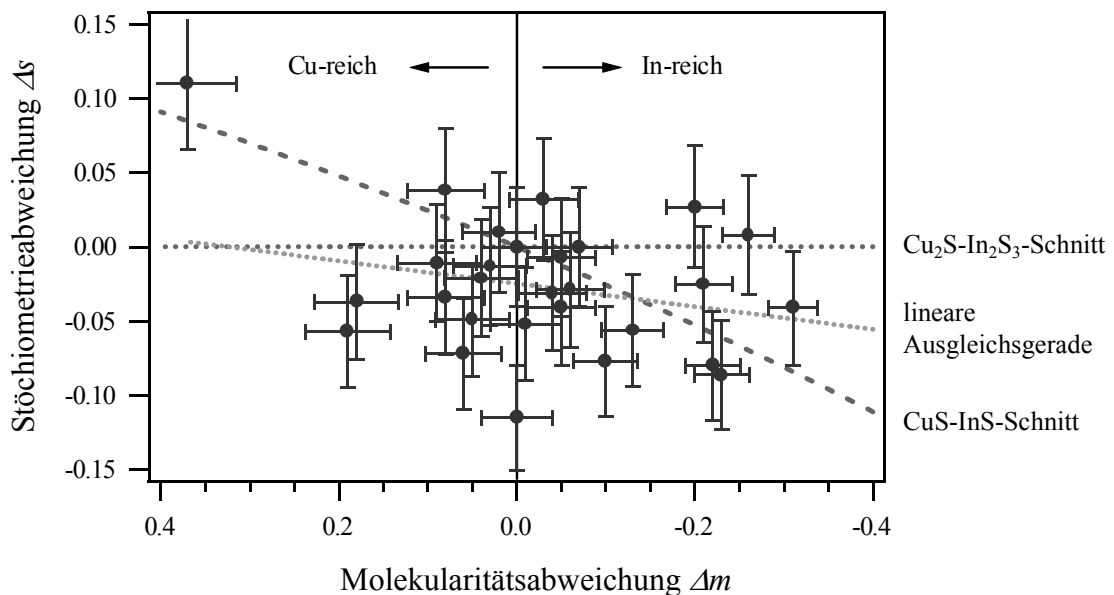


Abbildung 7.1: Stöchiometrieabweichung Δs über der Molekularitätsabweichung Δm gemessen mittels RBS. Eingezeichnet sind die $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$ - und CuS-InS -Schnitte sowie eine lineare Ausgleichsgerade über alle Werte der Stöchiometrieabweichung Δs .

Es fällt auf, daß im Mittel die Werte der Stöchiometrieabweichung Δs zu klein sind. Dies wird unterlegt durch den im negativen liegenden Schnittpunkt der linearen Ausgleichsgeraden mit der Abszisse. Die Ursachen dafür können systematische Fehler bei der RBS-Messung, aber auch prozeßbedingte Eigenheiten des Herstellungsprozesses mit der Folge eines zu geringen Schwefel einbaus sein. Selbst unter der Annahme eines systematischen Fehlers während der Messung ist offensichtlich, daß der Epitaxieprozeß nicht auf einem der genannten pseudobinären Schnitte abläuft. Im Gegensatz zur Bestimmung der Stöchiometrie mittels RBS ist die UPS/XPS sehr oberflächenempfindlich und erfaßt die Komposition des Films im Bereich der Austrittstiefe der photogenerierten Elektronen von 1 bis 2 nm. Die Auftragung der aus den Rumpfniveauspektren (XPS) ermittelten Werte der Stöchiometrieabweichung Δs über der Molekularitätsabweichung Δm ergibt den in Abbildung 7.2 dargestellten Verlauf.

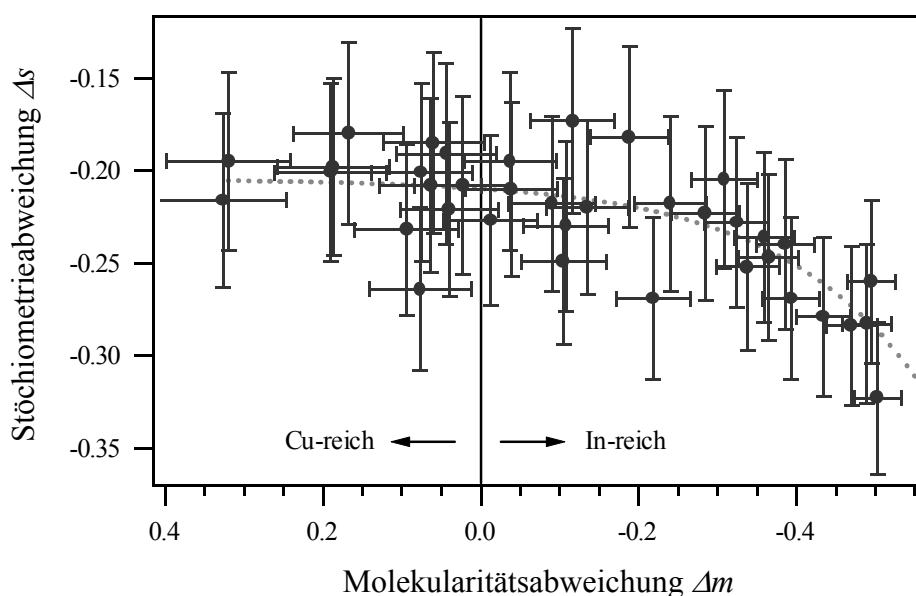


Abbildung 7.2: Stöchiometrieabweichung Δs über der Molekularitätsabweichung Δm gemessen mittels XPS. Die unterlegte Kurve deutet den Verlauf von Δs über Δm an, jedoch ohne physikalische Bedeutung.

Es ist zu erkennen, daß die Oberfläche der epitaktisch hergestellten CuInS_2 -Schichten sowohl im Cu-reichen ($\Delta m > 0$) als auch im In-reichen Bereich ($\Delta m < 0$) schwefelarm ($\Delta s < 0$) ist. Zusätzlich fällt auf, daß im In-reichen Regime ab etwa $\Delta m = -0.2$ die Stöchiometrieabweichung Δs der Filme signifikant abnimmt. Auch für die Oberflächenkomposition gilt, daß das CuInS_2 -Wachstum nicht durch den pseudobinären Cu_2S - In_2S_3 -Schnitt gekennzeichnet ist. Damit ist die Darstellung des Kationen-Verhältnisses bzw. des Anionen/Kationen-Verhältnisses bezüglich des pseudobinären

Cu_2S - In_2S_3 -Schnitts durch die Stöchiometrieabweichung Δs und die Molaritätsabweichung Δm nicht zweckmäßig. Im folgenden werden daher die Molbrüche $[\text{In}]/([\text{In}]+[\text{Cu}])$, $[\text{S}]/([\text{S}]+[\text{Cu}])$, $[\text{S}]/([\text{S}]+[\text{In}])$ verwendet, die das Verhältnis der Elemente auf deren Verbindungslinien im Gibb'schen Phasendreieck beschreiben und der Molbruch $[\text{S}]/([\text{In}]+[\text{Cu}])$, der Abweichungen vom CuS - InS -Schnitt charakterisiert.

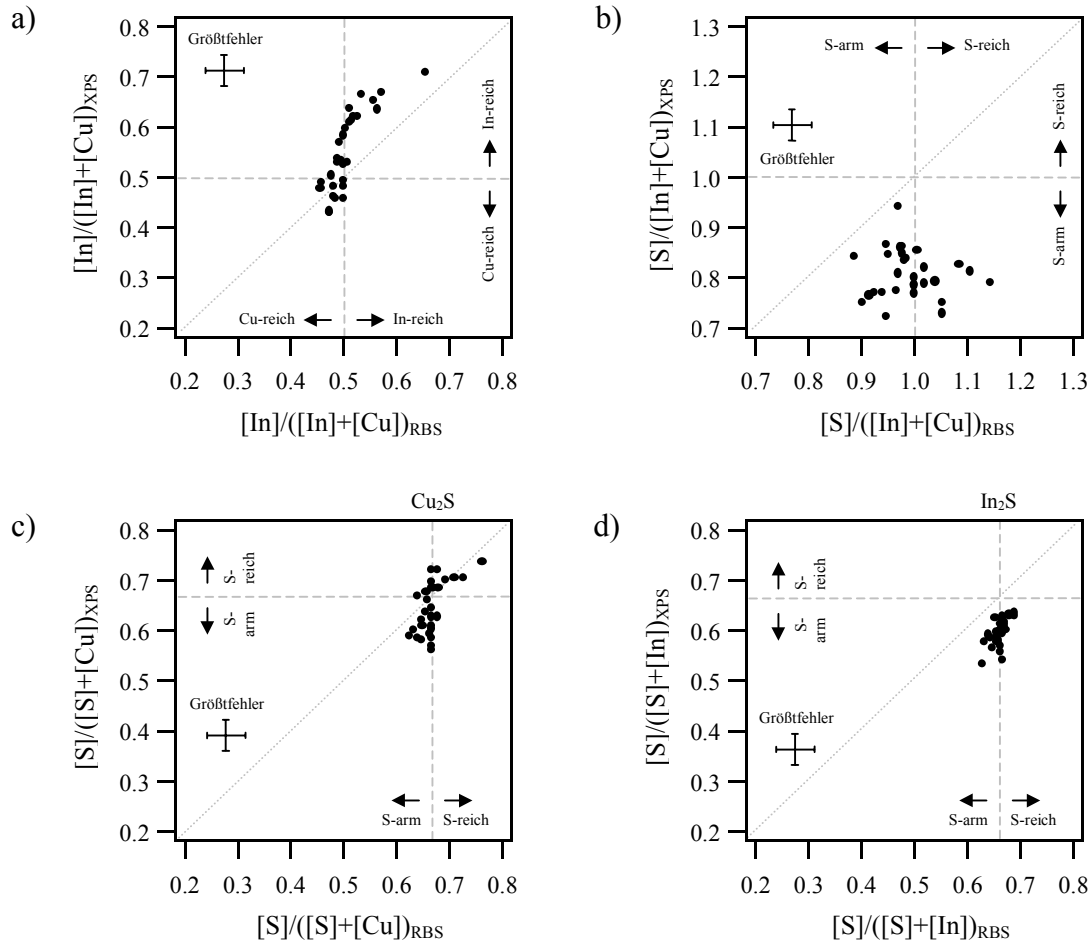


Abbildung 7.3: a) $[\text{In}]/([\text{In}]+[\text{Cu}])$, b) $[\text{S}]/([\text{In}]+[\text{Cu}])$, c) $[\text{S}]/([\text{S}]+[\text{Cu}])$ und d) $[\text{S}]/([\text{S}]+[\text{In}])$ Molbrüche mittels RBS- und XPS-Methoden gemessen und gegeneinander aufgetragen.

Anhand von Abbildung 7.3 a) zeigt sich, daß die $[\text{In}]/([\text{In}]+[\text{Cu}])$ -Verhältnisse an der Oberfläche und im Volumen unterschiedlich sein können. So haben Filme im In-reichen Präparationsregime an der Oberfläche einen noch höheren In-Gehalt als im Volumen, d.h. ein Oberflächenverhältnis von bis zu 0.6 wird im Volumen noch ausgeglichen. Im Gegensatz dazu scheinen sich die Kationen-Verhältnisse von Volumen und Oberfläche im Cu-reichen Präparationsregime nur wenig zu unterscheiden, wobei die Meßpunkte etwas stärker verstreut liegen. Aus der Gegenüberstellung der

$[S]/([In]+[Cu])$ -Verhältnisse in Abbildung 7.3 b) folgt, daß die $CuInS_2$ -Schichten an der Oberfläche generell S-arm sind, im Volumen jedoch ausgeglichene Stöchiometrieverhältnisse vorliegen. Des weiteren sind in den Teilabbildungen c) und d) die $[S]/([S]+[Cu])$ - und $[S]/([S]+[In])$ -Verhältnisse zu sehen. Die Meßpunkte liegen entsprechend der Stöchiometrie von $CuInS_2$ bei Werten um 0.66. Gebiete mit S-Überschuß bzw. S-Mangel beziehen sich dabei auf die Gleichgewichtszusammensetzungen der beteiligten Spezies in $CuInS_2$, d.h. entsprechend Cu_2S bzw. In_2S_3 . Anhand von Abbildung 7.3 c) wird ersichtlich, daß sich im S-reichen Gebiet die $[S]/([S]+[Cu])$ -Verhältnisse von Oberfläche und Volumen kaum unterscheiden. Bei einer Variation des Oberflächenverhältnisses im S-armen Gebiet geht jedoch der Wert im Volumen nicht über 0.66 hinaus. Weiter ist in Abbildung 7.3 d) zu erkennen, daß das Volumenverhältnis $[S]/([S]+[In])$ scheinbar unabhängig vom Oberflächenverhältnis bei etwa 0.66 liegt. Dagegen wird an der Oberfläche ein Wert um 0.6 gefunden. Insgesamt läßt sich festzustellen, daß die Zusammensetzung an der Oberfläche stärker variiert als die im Volumen. Einen besseren Überblick bietet das Gibb'sche Phasendreieck, welches in Abbildung 7.4 mit den aus RBS- und XPS bestimmten Volumen- und Oberflächenzusammensetzungen der $CuInS_2$ -Filme auf Si zu sehen ist. Zusätzlich sind die Meßpunkte mittels MBE hergestellter Cu-S- und In-S-Filme eingezeichnet.

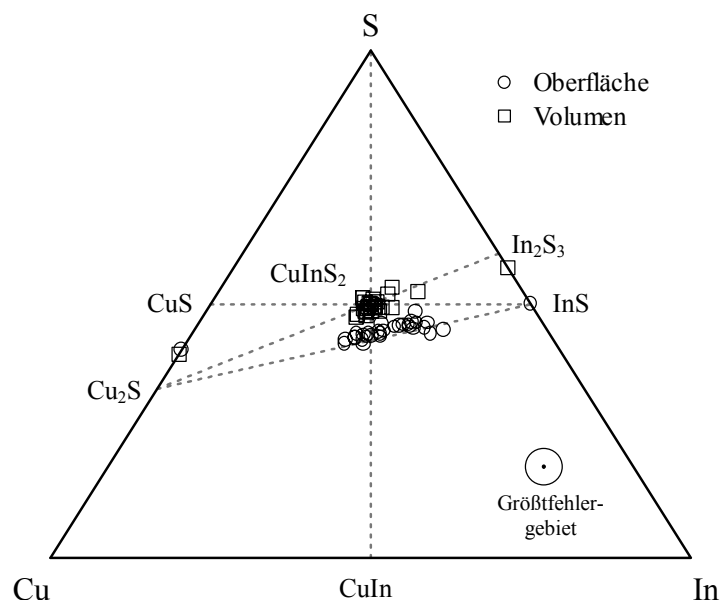


Abbildung 7.4: Gibb'sches Phasendreieck im Cu-In-S-System bei 298 K. Eingezeichnet ist die aus RBS- und XPS-Messungen bestimmte Zusammensetzung im Volumen und an der Oberfläche der epitaktischen Si/ $CuInS_2$ -Schichten.

Zunächst erkennt man, daß die Zusammensetzung an der Oberfläche nicht dem quasibinären Cu_2S - In_2S_3 -Schnitt, sondern der Verbindungsline zwischen Cu_2S und InS folgt (aus der Oberflächenzusammensetzung der reinen Cu-S- und In-S-Filme kann geschlossen werden, daß die bei der Auswertung der XP-Spektren verwendeten Sensitivitätsfaktoren S vernünftig sind). Außerdem geht

die Verbindungslinie der Volumenwerte dieser Filme durch den stöchiometrischen Punkt von CuInS_2 . Es ist zu vermuten, daß die Volumenzusammensetzung der dünnen CuInS_2 -Filme leicht vom quasibinären $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$ -Schnitt abweicht. Ein genauere Analyse bestätigt diese Vermutung. Abbildung 7.5 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt von Abbildung 7.4 um den stöchiometrischen Punkt von CuInS_2 .

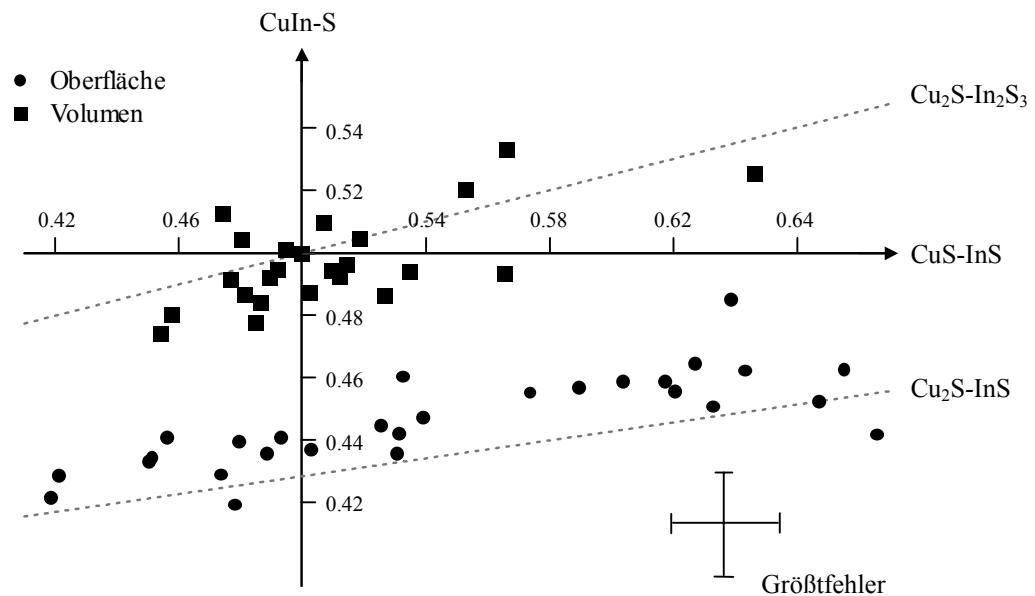


Abbildung 7.5: Ausschnitt im Gibb'schen Phasendreieck um den stöchiometrischen Punkt von CuInS_2 . Es sei darauf hingewiesen, daß die Koordinaten nicht kartesisch sind und daher die Größenangaben nur auf den bezeichneten Achsen richtig sind.

Es scheint, daß die Zusammensetzung an der Oberfläche leicht über dem $\text{Cu}_2\text{S-InS}$ -Schnitt verläuft. Dies kann mit einer unterschiedlichen Austrittstiefe λ der Cu 2p, In 3d und S 2p Photoelektronen erklärt werden. Wie aus Abbildung 4.9 ersichtlich ist, gilt in einfacher Näherung $\lambda_{\text{S } 2p} < \lambda_{\text{In } 4d} < \lambda_{\text{Cu } 2p}$, d.h. die Schwefelkonzentration wird im Vergleich zur Cu- oder In-Konzentration überbewertet und deshalb liegen die Meßpunkte nicht auf dem $\text{Cu}_2\text{S-InS}$ -Schnitt. Die Volumenzusammensetzung bleibt dagegen eher unterhalb des $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$ -Schnitts. Möglicherweise kann der Schwefelmangel an der Oberfläche beim Übergang zum Volumen nicht vollständig ausgeglichen werden. Andererseits liefern RBS-Messungen nur die gemittelte Zusammensetzung der Schichten über der Dicke, d.h. besonders an dünnen Filmen sollten sich Grenzflächenphasen oder gestörte Grenzflächenbereiche mit unterschiedlicher Stöchiometrie bemerkbar machen. Dies kann zu systematischen Fehlern führen, die sich jedoch nicht quantitativ erfassen lassen.

Zusammenfassung:

Es wurde anhand von 30 unterschiedlich präparierten CuInS_2 -Filmen auf Si-Substraten verschiedener Orientierung die Volumen- und Oberflächenzusammensetzung mittels RBS und XPS untersucht. Aus der Gegenüberstellung der mit RBS und XPS bestimmten Kationen-Verhältnisse im In-reichen Präparationsregime wird für In-reiche Filme eine gegenüber dem Volumen In-reicherer Oberfläche gefunden. Außerdem zeigt sich, daß die Filme an der Oberfläche schwefelarm sind, wogegen im Volumen der S-Gehalt am stöchiometrischen Punkt liegt. Anhand der Darstellung im Gibb'schen Phasendreieck wird deutlich, daß die Phasenbildung im Volumen und an der Oberfläche unterschiedlich sind. So läuft die Phasenbildung im Volumen entlang des Cu_2S - In_2S_3 -Schnitts ab, an der Oberfläche folgt sie aber dem Cu_2S - InS -Schnitt. Die Dicke des Schichtbereiches in dem die gefundene Oberflächenphasenbildung stattfindet wird aufgrund der XPS-Informationstiefe auf etwa 30 Å geschätzt. Abbildung 7.6 zeigt eine schematische Darstellung des Verlaufs der Phasenbildung von Oberfläche und Volumen um den stöchiometrischen Punkt von CuInS_2 .

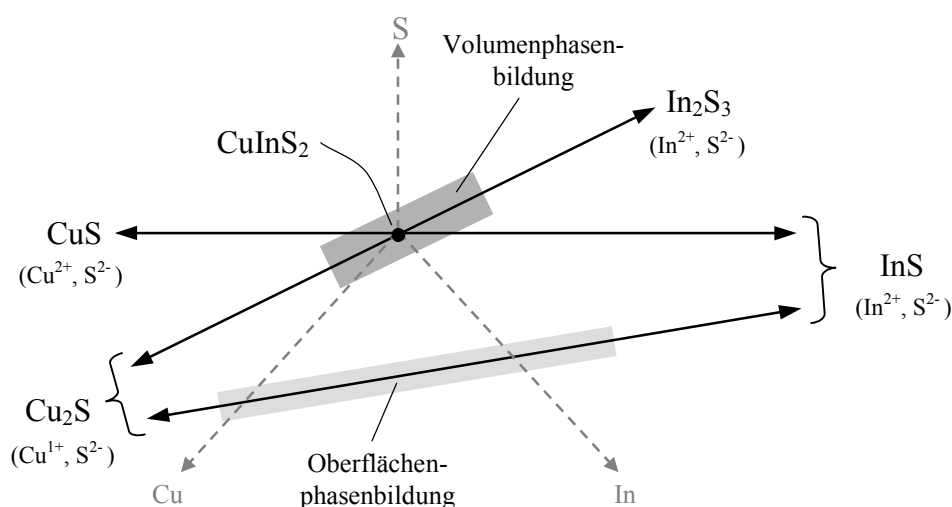


Abbildung 7.6: Schematische Darstellung im Gibb'schen Phasendiagramm am stöchiometrischen Punkt von CuInS_2 . Es sind die binären Schnitte CuS - InS , Cu_2S - In_2S_3 und Cu_2S - InS eingezeichnet, sowie die Bereiche für die Oberflächen- und Volumenphasenbildung grau unterlegt.

Des weiteren ist in Abbildung 7.7 der aus Abbildung 7.3 a) bis d) abgeleitete Verlauf der Zusammensetzungsverhältnisse $[\text{S}]/([\text{S}]+[\text{In}])$, $[\text{In}]/([\text{In}]+[\text{Cu}])$ und $[\text{S}]/([\text{S}]+[\text{Cu}])$ im Gibb'schen Phasendreieck beim Übergang von der Oberfläche in das Volumen schematisch dargestellt. Zusätzlich sind diejenigen Bereiche grau unterlegt, für die die Verhältnisse in den drei Teil-

abbildungen gleichzeitig gegen den CuInS_2 -Punkt im Phasendreieck streben. Es wird ersichtlich, daß Oberflächenverhältnisse $[\text{In}]/([\text{In}]+[\text{Cu}])$ von etwa 0.5 bis 0.6 noch zu stöchiometrischen Verhältnissen im Volumen führen können.

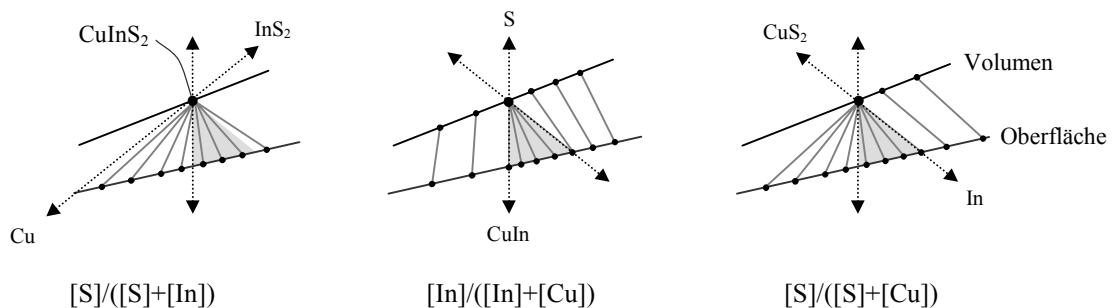


Abbildung 7.7: Verlauf der Zusammensetzungsverhältnisse $[\text{S}]/([\text{S}]+[\text{In}])$, $[\text{In}]/([\text{In}]+[\text{Cu}])$ und $[\text{S}]/([\text{S}]+[\text{Cu}])$ beim Übergang von der Oberfläche zum Volumen am stöchiometrischen Punkt von CuInS_2 .

Der Übergang von der Oberflächen- zur Volumenzusammensetzung läßt sich nur im Gesamtbild des MBE-Herstellungsprozesses verstehen. Demnach wird an der Oberfläche zu wenig Schwefel eingebaut. Mit fortschreitender Wachstumsfront findet jedoch in einem dynamischen Prozeß der Phasenübergang zum stöchiometrischen CuInS_2 statt, wobei die kationenreichen Phasen Cu_2S und InS an der Oberfläche zurückbleiben und sich der entsprechende Gleichgewichtsdampfdruck über dem Festkörper einstellt. In Abbildung 7.8 ist dieser Vorgang anhand eines sehr einfachen Modells dargestellt. Die Tatsache, daß der in Abbildung 7.7 eingezeichnete grauunterlegte Bereich im In-reichen Gebiet durch die In-CuInS_2 -Konode begrenzt wird, deutet zudem darauf hin, daß bei der Bildung von CuInS_2 elementares In involviert ist.

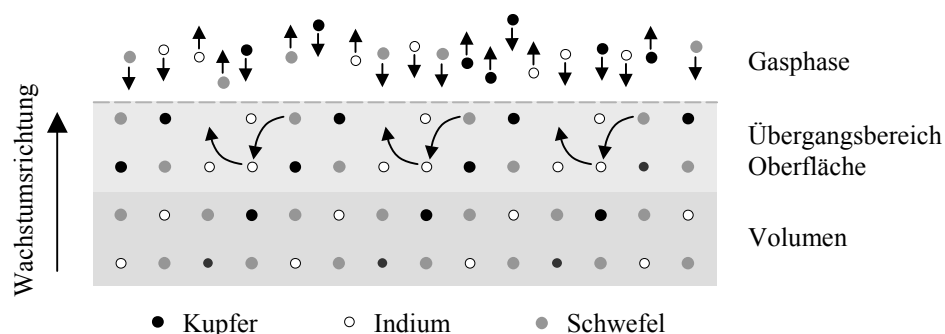


Abbildung 7.8: Modell der Oberfläche während des Wachstums von CuInS_2 -Filmen im In-reichen Regime mit einem Oberflächenverhältnis $[\text{In}]/([\text{In}]+[\text{Cu}])$ von 0.5 bis 0.6. Die dargestellte Kristallstruktur entspricht nicht der des Chalkopyrits.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse zur Oberflächen- und Volumenstöchiometrie dünner, heteroepitaktisch hergestellter CuInS_2 -Filme auf Si und deren Abhängigkeiten im Gibb'schen Phasendreieck sind neu und wurden in dieser Form noch nicht diskutiert. Bisherige Untersuchungen mittels XPS- und EDXS-Methoden (*engl. EDXS: energy dispersive x-ray spectroscopy*) konzentrierten sich vor allem auf polykristalline Chalkopyritschichten, wie CuInSe_2 , CuGaSe_2 und CuInS_2 . So wurde von R. Klenk für Cu-armes CuGaSe_2 ein zur Oberflächenphase CuGa_5S_8 passender Wert von $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{Cu}]) = 0.83$ gefunden [221]. Dagegen kommen M. Contreras und T. Negami für das selbe Material auf einen Wert, der eher der Oberflächenphase CuGa_3Se_5 entspricht [222, 223]. Ebenfalls für CuInS_2 und CuInSe_2 wurden im Cu-armen Präparationsregime die Oberflächenphasen CuIn_3S_5 bzw. CuIn_3Se_5 gefunden [224, 225]. Es muß jedoch erwähnt werden, daß die polykristallinen Filme mittels PVD-Verfahren (*engl. PVD: physical vapor deposition*) bei sehr viel höheren Wachstumsraten auf molybdänbeschichteten Glassubstraten hergestellt werden als die epitaktischen Schichten. Dies könnte die Ursache dafür sein, daß bisher im Gegensatz zu heteroepitaktischen CuInS_2 -Filmen auf Si [220] oder CuInSe_2 -Filmen auf Si [226, 227] bei polykristallinen Chalkopyritfilmen noch keine stöchiometrische Oberfläche gefunden wurde. Es wird vermutet, daß der Wachstumsmechanismus von epitaktischen und polykristallinen CuInS_2 - oder CuInSe_2 -Filmen unterschiedlicher Natur ist [186]. In diesem Zusammenhang sind vor allem Korngrenzen zu nennen.

7.2 Austrittsarbeit und Elektronenaffinität

Ein weiterer wichtiger Aspekt der Heteroepitaxie von CuInS₂ auf Si sind die elektronischen Eigenschaften der Grenzfläche. Wie in Kapitel 7.1 gezeigt wurde, ist die Zusammensetzung der Filme im Volumen und an der Oberfläche unterschiedlich. Es werden daher nur UPS/XPS-Daten zur Auswertung herangezogen. In Abbildung 7.9 ist das aus dem Einsatz der HeII-Spektren ermittelte Valenzbandmaximum E_{VBM} über dem XPS-gemessenen Kationenverhältnis dargestellt. Es zeigt sich, daß E_{VBM} mit zunehmendem In-Gehalt im Bereich von 0.2 eV bis 1.2 eV ansteigt. Die Anpassung einer Gerade ergibt für ein ausgeglichenes Kationenverhältnis, d.h. $[In]/([In]+[Cu]) = 0.5$ ein Valenzbandmaximum $E_{VBM} = 0.5 \pm 0.2$ eV. Dieser Wert ist für den Halbleiter CuInS₂ mit einer Bandlücke von $E_g = 1.53$ eV zu klein und liefert einen Hinweis auf ein stark kompensiertes Material mit Bandausläufern.

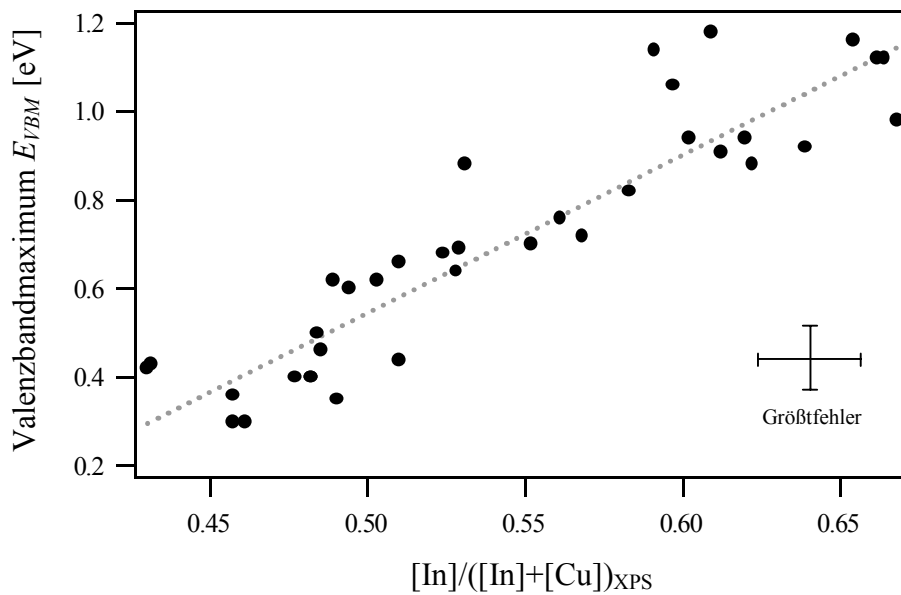


Abbildung 7.9: Valenzbandmaximum E_{VBM} über dem Kationenverhältnis $[In]/([In]+[Cu])$.

Die relativ hohe Schwankungsbreite der gemessenen Werte von E_{VBM} gegenüber der Anpassungsgeraden wird mit einer von Probe zu Probe unterschiedlichen Oberflächenbandverbiegungen erklärt. So führt die zusätzliche Beleuchtung der Filme mit einer Halogenlampe (etwa 30 mW/cm² Leistung) zu Bandrückverbiegungen im Bereich von $|e\Delta V_{bb}|_{max.} \approx 0.1$ eV. Ein eindeutiger Zusammenhang zu Dotierung oder Orientierung des Substrates läßt sich jedoch nicht finden und eine Abhängigkeit des Vorzeichens von $e\Delta V_{bb}$ bezüglich des Oberflächenkationenverhältnisses kann, wenn überhaupt, nur schwach als Trend nachgewiesen werden: Es gilt demnach für Cu-reiche Filme

$e\Delta V_{bb} > 0$ (Oberflächenbandverbiegung nach unten) und für In-reiche Filme $e\Delta V_{bb} < 0$ (Oberflächenbandverbiegung nach oben), d.h. es scheint, als ob unabhängig von der Komposition Oberflächenzustände in der Mitte der Bandlücke vorliegen, die das Fermi-niveau pinnen und die Bänder verbiegen können. In Abbildung 7.9 hätte dieser Effekt für Cu-reiche Schichten größere und für In-reiche Schichten kleinere Werte für E_{VBM} zur Folge. Dies wird sich jedoch nicht beobachtet. Hinzu kommt, daß die CuInS₂-Filme, wie in Kapitel 7.1 gezeigt wurde an der Oberfläche generell S-arm ($\Delta s < 0$) und somit n-leitend sein sollten. Für Cu-reiche Filme (p-Leitung) folgt daraus in Übereinstimmung mit dem gefundenen Trend ebenfalls $e\Delta V_{bb} > 0$, d.h. an der Oberfläche liegt eine Bandverbiegung nach unten vor.

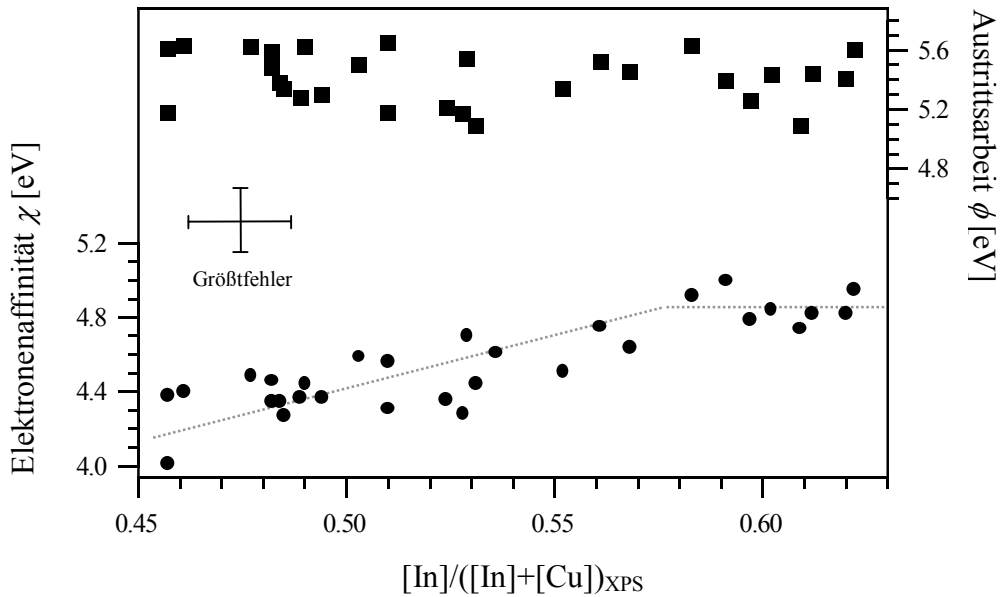


Abbildung 7.10: Elektronenaffinität χ und Austrittsarbeit ϕ über dem Kationenverhältnis $[\text{In}]/([\text{In}]+[\text{Cu}])$.

Abbildung 7.10 zeigt die Elektronenaffinität χ und Austrittsarbeit ϕ über dem Kationenverhältnis $[\text{In}]/([\text{In}]+[\text{Cu}])$. Es ist zu erkennen, daß die Austrittsarbeit innerhalb der Schwankungsbreite mit einem Wert von $\phi = 5.5 \pm 0.1$ eV konstant bleibt, wogegen die Elektronenaffinität χ für ein Kationenverhältnis bis 0.57 von 4.1 eV bis 4.8 eV ansteigt, um danach einen eher konstanten Wert beizubehalten. Dabei wurde χ mit der CuInS₂-Bandlücke $E_g = 1.53$ eV berechnet. Die Schwankungsbreite ist mit etwa 0.1 eV jedoch weiterhin sehr hoch, obwohl die Bandverbiegung in χ keine Rolle spielen sollte. Daraus kann geschlossen werden, daß entweder die Schichten elektronisch stark gestört sind oder der Einfluß der Substratorientierung auf die Elektronenaffinität χ größer ist

als bisher angenommen. So zeigen z.B. mittels MBE hergestellte GaAs-Schichten in Abhängigkeit von der Orientierung Unterschiede in der Elektronenaffinität von bis zu 0.5 eV [228].

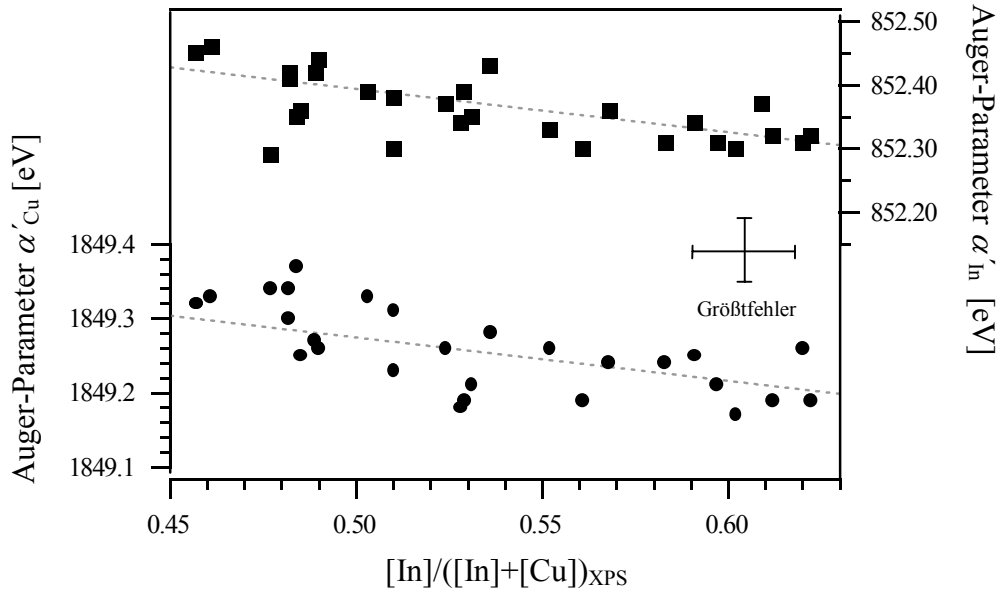


Abbildung 7.11: Auger-Parameter α'_{Cu} und α'_{In} über dem Kationenverhältnis $[In]/([In]+[Cu])$.

Weiter sind in Abbildung 7.11 die Auger-Parameter $\alpha'_{Cu} = E_{kin}(Cu L_3M_{45}M_{45}) + E_B(Cu 2p_{3/2})$ und $\alpha'_{In} = E_{kin}(In M_4N_{45}N_{45}) + E_B(In 3d_{5/2})$ über dem Kationenverhältnis $[In]/([In]+[Cu])$ aufgetragen. Es ist für beide Parameter eine Abnahme mit zunehmendem In-Gehalt zu erkennen. Aus der Anpassung von Geraden der Form $y = m \cdot x + c$ folgen für α'_{Cu} Werte von $m = -0.6 \pm 0.1$ eV und $c = 1849.6 \pm 0.1$ eV und für α'_{In} Werte von $m = -0.7 \pm 0.1$ eV und $c = 852.7 \pm 0.1$ eV, d.h. beide Auger-Parameter fallen etwa mit der gleichen Steigung ab. Für stöchiometrisches $CuInS_2$ ($x = 0.5$) ergibt sich daraus $\alpha'_{Cu} = 1849.3 \pm 0.1$ eV und $\alpha'_{In} = 852.3 \pm 0.1$ eV. Wie Tabelle 7.2 zeigt, stimmen diese Werte gut mit den an polykristallinen $CuInS_2$ -Schichten gemessenen Werten überein. Aus dem Vergleich mit Literaturdaten [143] kann jedoch nicht eindeutig geklärt werden, ob 2- oder 3-wertiges Indium bzw. ob 1- oder 2-wertiges Cu vorliegt. Außerdem wird ersichtlich, daß der Wert $\alpha'_{Cu} = 1850.5 \pm 0.1$ eV für an der Oberfläche segregiertes CuS größer ist als $\alpha'_{Cu} = 1849.5 \pm 0.1$ eV für Cu-reiche $CuInS_2$ -Filme. Da in der Regel der Auger-Parameter mit zunehmender Wertigkeit abnimmt, muß daraus geschlossen werden, daß der Bindungstyp von Cu in $CuInS_2$ nicht kovalent ist [140, 143].

epitaktisches CuInS ₂	α'_{Cu} [eV]	α'_{In} [eV]	polykristallines CuInS ₂	α'_{Cu} [eV]	α'_{In} [eV]
Cu-reich	1849.5	852.5	Cu-reich	1849.1	852.6
In-reich	1849.1	852.1	In-reich	1848.9	852.4
stöchiometrisch	1849.3	852.3	stöchiometrisch	-	-
CuS _{segregiert}	1850.5	-	CuS _{segregiert}	1850.1	-
Cu-S	1849.5	-	-	-	-
In-S	-	852.4	-	-	-
Cu-Folie _{gesputtert}	1851.4	-	Cu-Folie _{gesputtert}	1850.9	-
In-Folie _{gesputtert}	-	854.3	In-Folie _{gesputtert}	-	854.3

Tabelle 7.2: Vergleich der Auger-Parameter für epitaktische und polykristalline (nach [224]) CuInS₂-Schichten (Fehler ± 0.1 eV).

Weiter scheint es, daß die gleichzeitige Abnahme beider Auger-Parameter mit zunehmendem In-Gehalt den selben Ursprung hat. In Frage kommen nur intrinsische Defekte mit $\Delta s < 0$, denn die Phasenbildung an der Oberfläche führt mit zunehmender Molekularitätsabweichung Δm zu einer noch stärker werdenden negativen Stöchiometrieabweichung Δs . In Tabelle 7.3 sind die möglichen intrinsischen Defekte in CuInS₂ mit $\Delta s < 0$ angegeben und auf ihre Plausibilität bezüglich des Verhaltens der Auger-Parameter geprüft. Dabei wurde angenommen, daß die Defekte ionisiert vorliegen und die Elektronenkonfiguration benachbarter Atome entsprechend beeinflusst wird.

Defekt	Donator/ Akzeptor	Δs	Δm	rel. Wertigkeit von Cu und In	plausibel?
Cu _i	Donator	$\Delta s < 0$	↓	↓	nein
In _i	Donator	$\Delta s < 0$	↓	↑	ja
V _S	Donator	$\Delta s < 0$	↓	↑	ja
In _{Cu}	Donator	$\Delta s < 0$	↓	↑	ja

Tabelle 7.3: Plausibilitätsprüfung möglicher intrinsischer Defekte in CuInS₂, die die gleichzeitige Abnahme der Cu- bzw. In-Auger-Parameter zur In-reichen Seite hin ermöglichen (↑: nimmt zu, ↓: nimmt ab).

Die Plausibilitätsprüfung ergibt, daß aller Wahrscheinlichkeit nach In_i-, V_S- und In_{Cu}-Defekte für die Abnahme beider Auger-Parameter zur In-reichen Seite hin verantwortlich sind. Dies ist eben-

falls in Übereinstimmung mit einer gegenüber dem Volumen In-reicheren Oberfläche für $\Delta m < 0$. Es muß jedoch betont werden, daß die Plausibilitätsprüfung unter sehr vereinfachten Annahmen durchgeführt wurde und möglicherweise komplizierter ist. So ist z.B. der Einfluß der V_S - und In_{Cu} -Defekte auf die nächsten bzw. übernächsten Nachbarn nur schwer abzuschätzen (z.B. Madelung Potential).

Zusammenfassung:

Es wurden die elektronischen Eigenschaften von etwa 30 $CuInS_2$ -Filmen auf unterschiedlich orientiertem Si untersucht. Es zeigt sich, daß das Valenzbandmaximum E_{VBM} mit zunehmendem In-Gehalt im Bereich von 0.2 eV bis 1.2 eV ansteigt, wobei für ein an der Oberfläche ausgeglichenes Kationenverhältnis ein Wert von $E_{VBM} = 0.5 \pm 0.2$ eV gefunden wird. Für den Halbleiter $CuInS_2$ mit einer Bandlücke von $E_g = 1.53$ eV deutet dies auf ein stark kompensiertes Material mit Bandausläufern hin. Nicht eindeutig zuzuordnende Bandverbiegungen an der Oberfläche lassen ebenfalls auf elektronisch stark gestörte Schichten schließen. Die Austrittsarbeit ϕ ist innerhalb der Schwankungsbreite mit einem Wert von 5.5 ± 0.1 eV unabhängig vom Kationenverhältnis, wogegen die Elektronenaffinität χ auf der Cu-reichen Seite von 4.1 eV bis 4.8 eV ansteigt und im In-reichen Regime mit 4.8 ± 0.1 eV einen konstanten Wert annimmt. Die Ergebnisse stimmen innerhalb des Fehlers gut mit den von R. Hunger gemessenen Werten überein [220]. Der Vergleich mit den Volumendaten der zu $CuInS_2$ binären analogen Halbleiter CdS und ZnS erscheint wenig sinnvoll, da die Phasenbildung von $CuInS_2$ an der Oberfläche, wie in Kapitel 7.1 gezeigt nicht der Phasenbildung im Volumen entspricht. Für die Cu- bzw. In Auger-Parameter α'_{Cu} und α'_{In} hingegen wird mit zunehmender In-Konzentration eine leichte Abnahme gefunden, die auf In_i -, V_S - und In_{Cu} -Defekte zurück geführt werden kann. Die Größenordnung der Auger-Parameter $\alpha'_{Cu} = 1849.3 \pm 0.1$ eV und $\alpha'_{In} = 852.3 \pm 0.1$ eV ist in guter Übereinstimmung mit an polykristallinen $CuInS_2$ -Schichten gemessenen Werten [58].

7.3 Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Arbeiten zur Molekularstrahlepitaxie von CuInS_2 auf Si zusammengefaßt und diskutiert. Es wurden sowohl Cu-reiche als auch In-reiche CuInS_2 -Filme auf (111)-, (110)- und (100)-orientiertem Si mittels MBE hergestellt und mit den unterschiedlichen Methoden NIR, LLS, UPS/XPS, LEED, XRD, RBS, AFM/REM und PL untersucht. Dabei kristallisierten sich zwei Schwerpunkte der experimentellen Arbeit heraus. Erstens, Untersuchungen des initiellen Wachstums von CuInS_2 auf Si(111). Dazu wurden Schichten von nur wenigen nm Dicke mit dem Ziel hergestellt, Fragestellungen zu Grenzflächenreaktionen, zur Grenzflächenphasenbildung und zur Interdiffusion zu klären (Kapitel 5). Zweitens, Untersuchungen an CuInS_2 -Schichtsystemen mit einer Dicke von 100 bis 500 nm, bei denen Fragestellungen zur Morphologie, zur Phasenbildung an der Oberfläche bzw. im Volumen und zur Wachstumsdynamik im Vordergrund standen (Kapitel 6).

Es zeigt sich, daß unabhängig von der Substratorientierung und vom Stöchiometrieverhältnis die CuInS_2 -Filme in der Sphalerit- und nicht in der Chalkopyritordnung aufwachsen. Die Ursachen für dieses Verhalten sind struktureller Natur und können anhand von Symmetrieüberlegungen erklärt werden. So sind die Oberflächeneinheitenzellen korrespondierender Flächenpaare in der Kontaktebene beider Halbleiter unterschiedlich groß und ausgedehnt. Für Si(111), Si(110) und Si(100) werden bei naßchemischer Präparation ausschließlich (1x1)-geordnete Oberflächen gefunden. Chalkopyrite hingegen haben aufgrund der Kationenuntergitterordnung größere Oberflächeneinheitsmaschen (bei Verwendung der Basisvektoren der korrespondierenden Si-Oberfläche). Abhängig von der Orientierung besitzen sie (4x4)-, (4x2)- oder (4x1)-geordnete Oberflächen. Verteilen sich nun die CuInS_2 -Keime in der initiellen Wachstumsphase statistisch auf dem Substrat, d.h. sind sie um Vielfache der Basisvektoren der korrespondierenden Si-Oberfläche gegeneinander verschoben, dann wachsen die sie beim Schließen der ersten Monolage nicht kohärent, in der Chalkopyritstruktur zusammen, sondern nur in der beobachteten Sphaleritordnung. Im weiteren Verlauf des nun homoepitaktischen Wachstums wird die Sphaleritordnung aufgrund der Einhaltung der Ladungsneutralität beibehalten, d.h. die in der initiellen Wachstumsphase induzierten Störungen beeinflussen das Filmwachstum nachhaltig. Selbst auf Si(113)-, Si(115)- oder angepaßten SiGe(100)-Substraten wurden keine CuInS_2 -Filme in der Chalkopyritordnung gefunden. Des weiteren läßt sich aus diesem Verhalten indirekt ableiten, daß die Oberflächendiffusion und damit die mittlere freie Weglänge von Cu- oder In-Atomen auf Si unter Anwesenheit von S sehr klein ist, d.h. die adsorbierten Atome machen nur wenige Sprünge auf benachbarte Oberflächen-gitterplätze und werden schnell in den Film eingebaut. Es zeigt sich jedoch, daß im Cu-reichen

Präparationsregime die Oberflächendiffusion auf (111)-orientierten Substratflächen höher ist als im In-reichen Präparationsregime, denn nur so läßt sich das gefundene Stufenflußwachstum erklären. Außerdem wird auf nicht (111)-orientierten Substratflächen im Cu-reichen Präparationsregime der Trend zu (112)-orientierten CuInS_2 -Wachstum nachgewiesen, d.h. der Überschuß von Cu führt zu lateral ausgedehnten Defektstrukturen, die einen Orientierungswechsel der Oberfläche verursachen. Des weiteren kann die auf nicht (111)-orientierten Si-Substraten im In-reichen Bereich gefundene CuAu-Ordnung ebenfalls auf wachstumsdynamische Prozesse in der initiellen Wachstumsphase zurückgeführt werden. Es wird vermutet, daß spezifische Einbauplätze der Cu-Atome auf dem Substrat die CuAu-Ordnung im Volumen induzieren.

Anhand der Darstellung der Zusammensetzungsverhältnisse im Gibb'schen Phasendreieck konnte nachgewiesen werden, daß die Phasenbildung im Volumen entlang des $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$ -Schnitts und an der Oberfläche entlang des $\text{Cu}_2\text{S-InS}$ -Schnitts verläuft, d.h. bei dem verwendeten MBE-Herstellungsverfahren sind die Filme unabhängig vom Kationenverhältnis an der Oberfläche schwefelarm und es gilt $\Delta s < 0$ (n-Leitung). Daraus ergeben sich möglicherweise Konsequenzen für das Wachstum p-leitender, Cu-reicher Filme durch eine oberflächeninduzierte Bandverbiegung. Weiter folgt aus der Auswertung der elektronischen Eigenschaften an der Oberfläche, daß die Filme aufgrund der Sphaleritordnung hoch kompensiert sind und Bandausläufer bilden. Dieser Befund wird durch PL-Messungen bestätigt, die Übergänge nur im Bereich tiefliegender Störstellen mit hoher Konzentration zeigen, d.h. die elektronischen Eigenschaften der auf Si abgeschiedenen CuInS_2 -Filme sind ungenügend.

Aus der Untersuchung der Si(111)/ CuInS_2 -Überganges an dünnen Schichten kann geschlossen werden, daß es zu einem Umordnungsprozeß an der Si-Oberfläche kommt. Dabei wird Si aus der obersten Lage herausgelöst und diffundiert in den aufwachsenden CuInS_2 -Film. Neben der beobachteten Interdiffusion von Si wird jedoch auch eine Cu- bzw. S-reiche Grenzfläche gefunden. Es wird die Bildung einer Cu_2SiS_3 -Grenzflächenphase angenommen. Die Tatsache, daß die Bandverbiegung auf der Si-Seite sehr groß ist, deutet auf eine hohe Anzahl an Grenzflächendefekten in der Kontaktebene hin. Des weiteren zeigt sich, daß der Einfluß von Na auf die Bandanpassung gering ist. Vielmehr wird vermutet, daß die Anwesenheit von Na eine Erhöhung der Oberflächendiffusion zur Folge hat und damit die Wachstumsmorphologie bestimmt.

Es läßt sich zusammenfassen: Die Qualität der auf Silizium gewachsenen, heteroepitaktischen Kupferindiumdisulfid-Schichten entspricht nicht den Erwartungen. Es muß davon ausgegangen werden, daß Silizium als Substrat nicht für die Herstellung epitaktischer CuInS_2 -Kristalle mit geringer Defektdichte in der Chalkopyritstruktur geeignet ist.

8 Präparation epitaktischer CuInS_2 -Schichten auf GaAs

Wie die Untersuchungen im vorigen Kapitel gezeigt haben, erbringen die Heteroepitaxie-Experimente von CuInS_2 auf Si nicht die gewünschten Ergebnisse. Versuche mit anderen Substraten, wie z.B. SiGe-Mischkristalle, bei denen durch das Mischungsverhältnis die Gitterfehl-anpassung verbessert werden kann oder GaAs-Kristalle, die als binäre Verbindungen mit Zinkblendestruktur ein anderes Grenzflächenverhalten in der initiellen Wachstumsphase erwarten lassen bieten sich als Alternativen an. So besitzt GaAs gegenüber CuInS_2 eine geeignete Gitterfehl-anpassung von ungefähr 2 %. Ein weiterer Grund für die Verwendung von GaAs als Substrat ist die Tatsache, daß schon CuInSe_2 -Schichten in der Chalkopyritordnung auf GaAs hergestellt wurden [165]. Im folgenden werden die Ergebnisse der Heteroepitaxie von CuInS_2 auf GaAs(100) vorgestellt.

8.1 Wachstum von CuInS_2 auf GaAs(100)

Die Präparation der p-GaAs(100)-Substrate (G1) erfolgte nach dem in Kapitel 4.4.1 beschriebenen Verfahren mit Ammoniumsulfid. Nach dem letzten Behandlungsschritt (Trockenblasen mit Stickstoff) wurden die Substrate in das IS eingeschleust und für die CuInS_2 -Bedampfung vorbereitet. Dazu wurden die GaAs(100)-Substrate vor dem eigentlichen Epitaxieprozeß 5 min lang auf 580 °C erhitzt. Abbildung 8.1 zeigt die XP- und UP-Spektren des vorderen Valenzbandes. Im folgenden werden die Spektren des GaAs Substrates qualitativ behandelt.

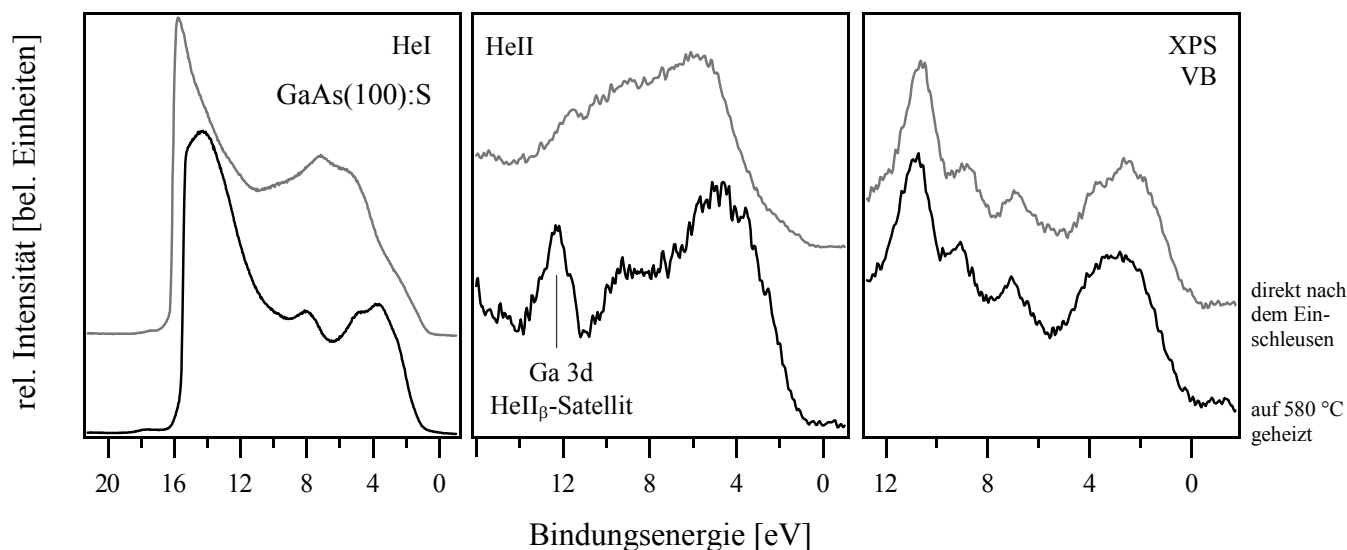


Abbildung 8.1: XP- und UP-Spektren des Valenzbandes des naßchemisch präparierten GaAs(100) Substrates vor der Bedampfung mit Cu, In und S.

Anhand der UPS-Messungen ist zu erkennen, daß die Spektren nach dem Erhitzen mehr Struktur zeigen. Zudem fällt auf, daß nach dem Erhitzen bei etwa 12 eV eine relativ scharfe Linie auftaucht, die dem HeII_{β} -Satelliten der Ga 3d (19.06 eV) zugeordnet werden kann. Das Valenzbandmaximum E_{VBM} liegt zunächst bei 0.6 ± 0.1 eV und nimmt nach dem Erhitzen den Wert 1.2 ± 0.1 eV an. Aus dem Einsatz der Sekundärelektronenkante folgen Austrittsarbeiten ϕ von 5.1 ± 0.1 eV und 5.6 ± 0.1 eV (580 °C). Mit einer Bandlücke $E_g = 1.42$ eV werden damit die Elektronenaffinitäten χ zu 4.28 ± 0.1 eV und 5.38 ± 0.1 eV ermittelt. Im Gegensatz dazu liegt der Literaturwert für die Elektronenaffinität χ von GaAs im Volumen bei 4.07 eV [5]. Der relativ große Unterschied legt die Vermutung nahe, daß nach dem Erhitzen eine eigene Oberflächenphase entstanden ist. Dies wird in Abbildung 8.2 anhand der XP-Rumpfniveauspektren des GaAs(100) Substrates bestätigt. Entgegen den Erwartungen nimmt die Ga 2p Intensität deutlich zu, wogegen das As 3d Signal nahezu konstant bleibt. Zudem schieben die Ga 2p und Ga 3s Linien zu höheren Bindungsenergien, es wird daher die Ausbildung einer Ga-reichen Grenzflächenphase, möglicherweise Ga_2S_3 vermutet.

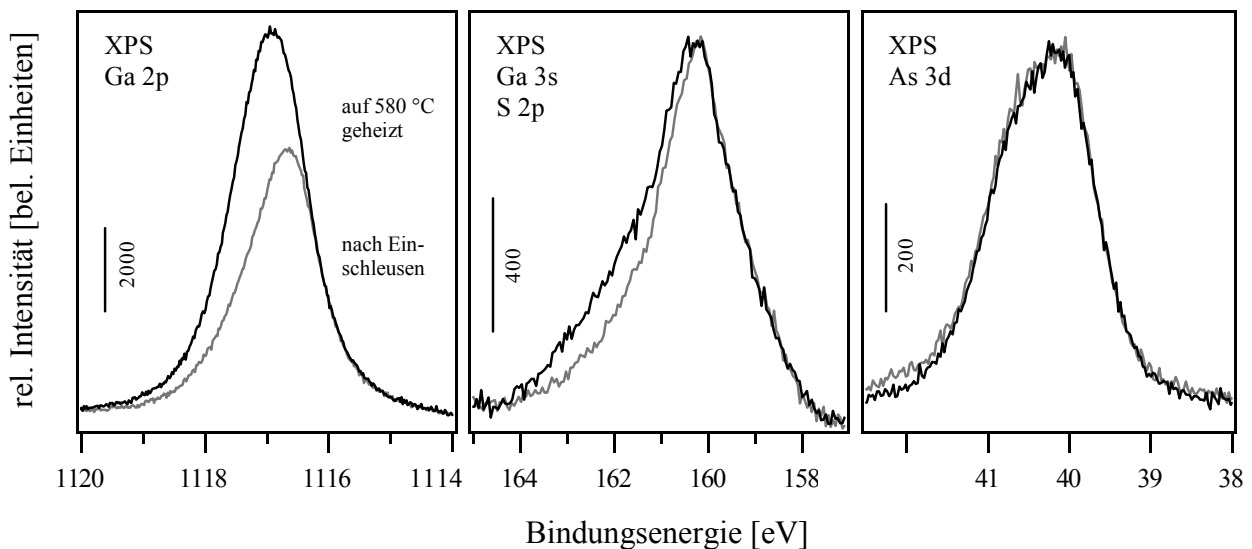


Abbildung 8.2: XP-Spektren der Rumpfniveaus des mit NH_4S behandelten GaAs(100) Substrates vor der Bedampfung mit Cu, In und S. Die Bindungsenergien sind bezüglich der Valenzbandkante E_{VBM} angegeben.

Um den Einfluß der Molekularitätsabweichung Δm auf das Wachstum der CuInS_2 -Schichten zu untersuchen wurden drei Filme (P108, P105 und P110) bei 520 °C Substrattemperatur unter Variation der In-Flußrate ($T_{\text{In}} = 800, 790$ und 780 °C) hergestellt. Die Wachstumsdauer lag bei 30 min. In Abbildung 8.3 sind die UP/XP-Spektren der Proben zu sehen. Die HeI -Spektren zeigen im Vergleich zu auf Si präparierten CuInS_2 -Schichten mehr Struktur, was auf eine höhere kristalline Qualität der Oberfläche hindeuten könnte. Der Unterschied von der Cu-reichen zur In-reichen

Präparation macht sich vor allem in der Änderung der Intensität der in den HeII-Spektren mit B gekennzeichneten Linie bei ungefähr 2.5 eV bemerkbar. Aus dem Einsatz der Valenzbandkante in den HeII-Spektren ergeben sich die Valenzbandabstände E_{VBM} zu 1.14 ± 0.1 eV (P108), 0.46 ± 0.1 eV (P105) und 0.26 ± 0.1 eV (P110). Für die Austrittsarbeit ϕ folgen Werte von 5.39 ± 0.1 eV (P108), 5.34 ± 0.1 eV (P105) und 5.52 ± 0.1 eV (P110). Des weiteren kann aus der Lage der In 4d Peaks in den XP-Valenzbandspektren metallisches Indium an der Oberfläche der CuInS₂-Filme ausgeschlossen werden.

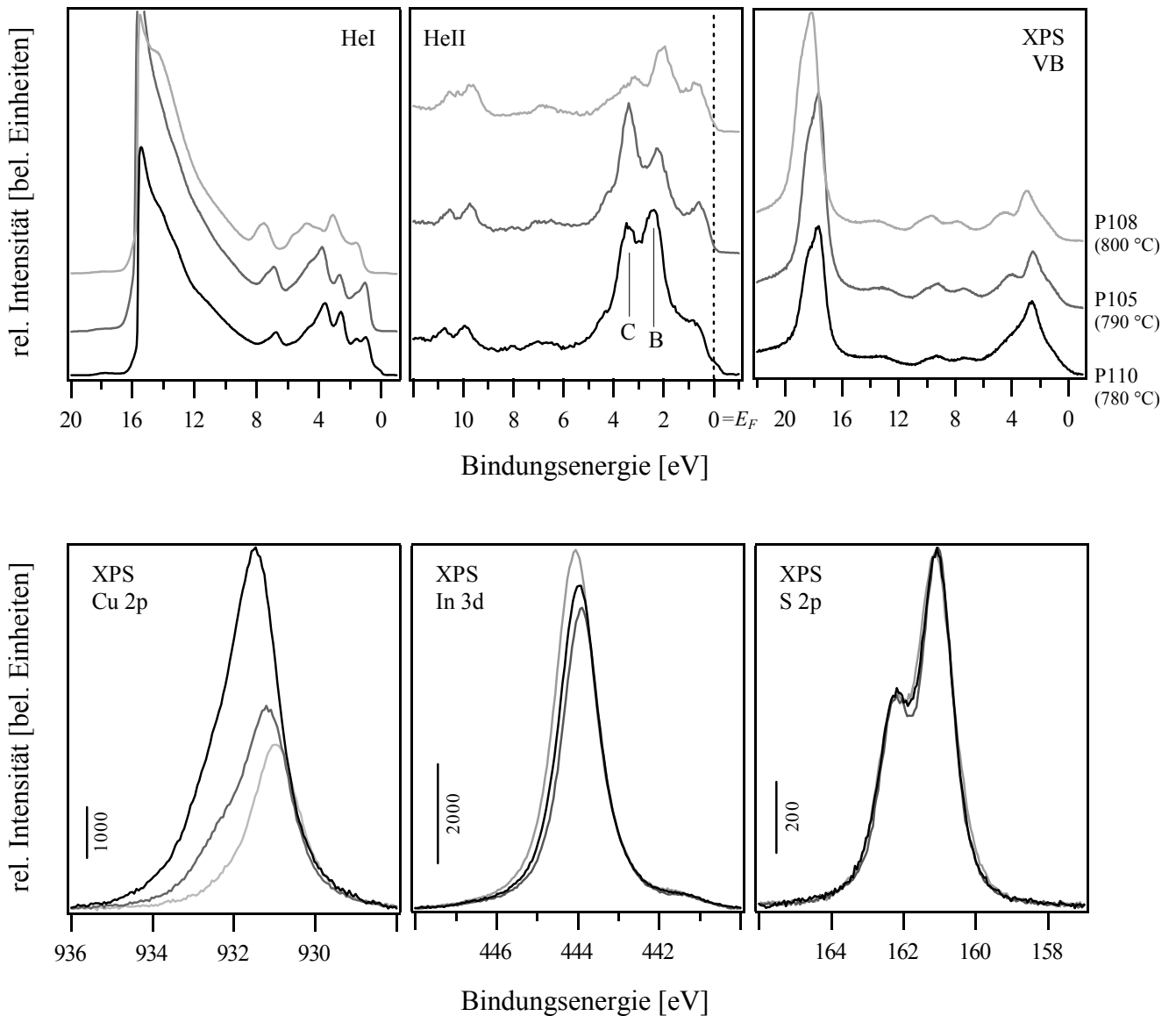


Abbildung 8.3: XP- und UP-Spektren der bei $T_{Sub} = 520$ °C präparierten CuInS₂-Schichten P108, P105 und P110 (Depositionszeit 30 min). Die mittels XPS gemessene Molekularitätsabweichung Δm liegt bei -0.31 ± 0.1 (P108), 0.06 ± 0.1 (P105) und 1.21 ± 0.1 (P110).

Die Auswertung der Intensitätsverhältnisse der Cu 2p, In 3d und S 2p Rumpfniveaus ergibt Molekularitätsabweichungen Δm von -0.31 ± 0.1 (P108), 0.06 ± 0.1 (P105) und 1.21 ± 0.1 (P110) und Stöchiometrieabweichungen Δs von -0.21 ± 0.1 (P108), -0.19 ± 0.1 (P105) und -0.25 ± 0.1 (P110), d.h. alle Filme sind an der Oberfläche schwefelarm. Der Cu-Überschuß ist an der Asymmetrie der Cu 2p Linie sofort zu erkennen, welche für P110 besonders ausgeprägt ist. Die Halbwertsbreiten der Rumpfniveaulinien sind vergleichbar mit denen auf Si-Substrat und ergeben keinen Hinweis auf eine inhomogene Verbreiterung. Außerdem wurde mittels XPS kein As oder Ga auf der CuInS₂-Fläche gefunden. Dies belegt zum einen die vollständige Bedeckung, zum anderen wird keine tiefgehende Durchmischung gefunden. Die Bestimmung der Konzentrationsverhältnisse im Volumen mittels RBS ist am Materialsystem GaAs/CuInS₂ nur eingeschränkt und mit großen Fehlern möglich. Die Ordnungszahlen von Ga und As liegen mit 31 und 33 im Bereich von Cu mit 29, d.h. im RBS-Spektrum wird das Cu-Signal von Signalen des GaAs-Substrats überlagert. Es wird daher auf die Angabe der Konzentrationsverhältnisse im Volumen verzichtet.

In Abbildung 8.4 sind die LEED-Bilder der Probe P105 für unterschiedliche kinetische Energien der einfallenden Elektronen zu sehen. Es ist eine (4x1) geordnete Oberfläche zu erkennen. Aus den Abständen der Beugungsreflexe in den LEED-Bildern folgt, daß die zugehörige (1x1) geordnete Oberflächenmasche quadratisch ist, d.h. die CuInS₂-Oberfläche ist wie die Substratoberfläche (100)- oder (001)-orientiert. Die Chalkopyritstruktur läßt jedoch entweder eine CuInS₂(001)(2x2)- oder eine CuInS₂(100)(4x4)-Oberfläche erwarten, d.h. die in Abbildung 8.4 gezeigte CuInS₂(4x1)-Oberfläche entspricht nicht der Volumenterminierung einer Chalkopyritoberfläche, sondern stellt eine neue, auf CuInS₂ bisher noch nicht gefundene Oberflächenordnung dar.

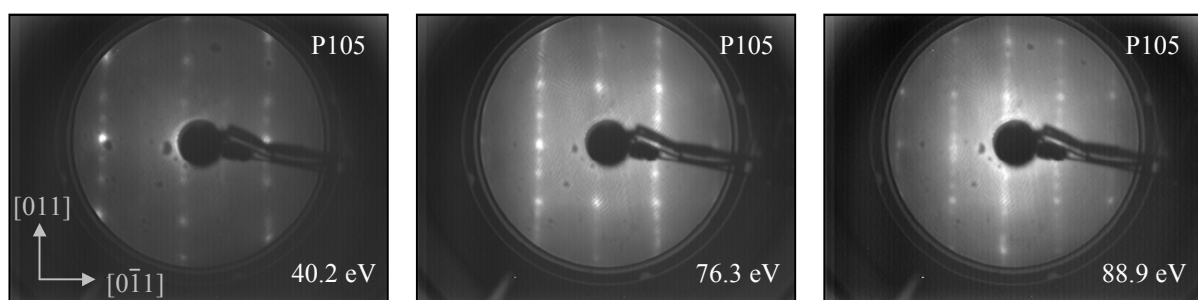


Abbildung 8.4: LEED-Aufnahmen der Probe P105 bei unterschiedlichen kinetischen Energien der einfallenden Elektronen.

Unter der Annahme, daß die Kationenuntergitterordnung die Oberflächenstruktur bestimmt, wird für das Oberflächengitter im Realraum in Abbildung 8.5 ein Modell der Oberfläche angegeben, d.h. es wechseln sich in [011]-Richtung je zwei Reihen Cu-Atome mit zwei Reihen In-Atome ab. Zu-

sätzlich sind in den LEED-Bildern weiße Streifen (*engl. stripes*) in $[011]$ -Richtung zu sehen. Diese deuten auf einen höheren Unordnungsgrad entlang dieser Richtung, wie z.B. Stufen hin. Ebenso wie die Probe P105 zeigt auch die stark Cu-reiche Probe P110 eine schwache (4×1) -geordnete Oberfläche. Im Gegensatz dazu ist in den LEED-Bildern (Abbildung 8.6) der In-reiche Probe P108 eine (1×1) -Oberfläche ((2×2) -Domänen werden ausgeschlossen) mit in $[011]$ - und $[0\bar{1}1]$ -Richtung wandernden Reflexen zu sehen. Dieses Verhalten ist analog zur CuInS_2 -Heteroepitaxie auf $\text{Si}(100)$, bei der $\text{CuInS}_2\{112\}$ -Facetten gefunden wurden. Der Kontrast und die Schärfe auf $\text{GaAs}(100)$ ist jedoch wesentlich besser.

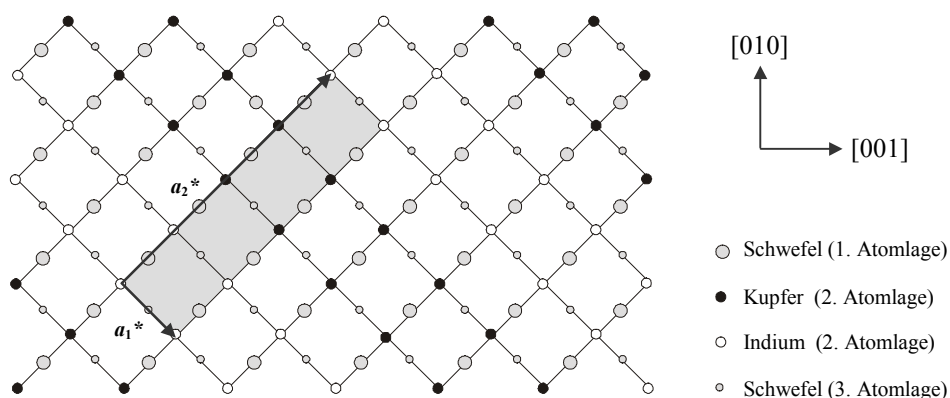


Abbildung 8.5: $\text{CuInS}_2(001)(4 \times 1)$ -Oberflächeneinheit im Realraum mit den zugehörigen Gittervektoren a_1^* und a_2^* .

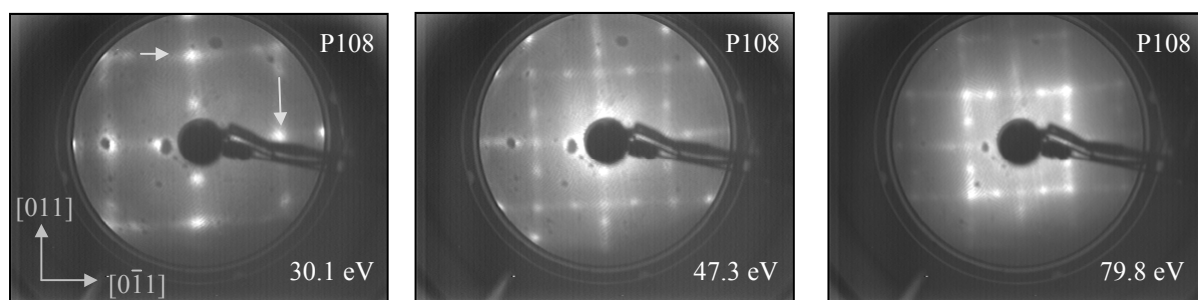
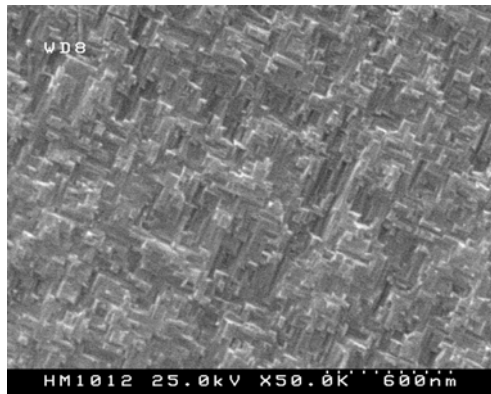


Abbildung 8.6: LEED-Aufnahmen der Probe P108 bei unterschiedlichen kinetischen Energien der einfallenden Elektronen. Zusätzlich sind die Richtungen der Positionsänderungen ausgewählter Reflexe der Facettenflächen eingezeichnet (näheres siehe Text).

Weiter werden in Abbildung 8.7 die REM-Bilder der Proben P105, P108 und P110 gezeigt. Die Oberfläche der Schicht P108 ist feingliedrig und läßt sich durch die Epitaxierelationen $\text{GaAs}\{100\} \parallel \text{CuInS}_2\{100\}$ erklären. Diese Epitaxierelationen zeichnet sich dadurch aus, daß Domänen der (100) -

Chalkopyritoberfläche um 90° gegeneinander gedreht auftreten können. Im Gegensatz dazu sind die Strukturen der nahstöchiometrischen Probe P105 größer und zeigen in Übereinstimmung mit den LEED-Bildern eine Vorzugsorientierung. Dagegen weist die Oberfläche der Cu-reichsten Probe P110 großflächige Strukturen auf, die auch die vierzählige Symmetrie des Substrates erkennen lassen. Es scheint, als ob diese Bereiche auf einer zur Probe P105 ähnlichen Unterlage aufliegen.

P108



P105



P110

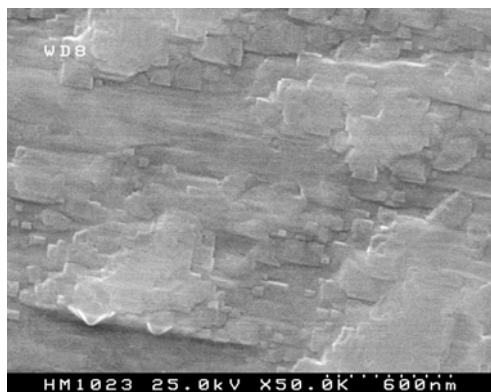


Abbildung 8.7: REM-Aufnahmen der Filme P108, P105 und P110 in Draufsicht bei gleicher Vergrößerung.

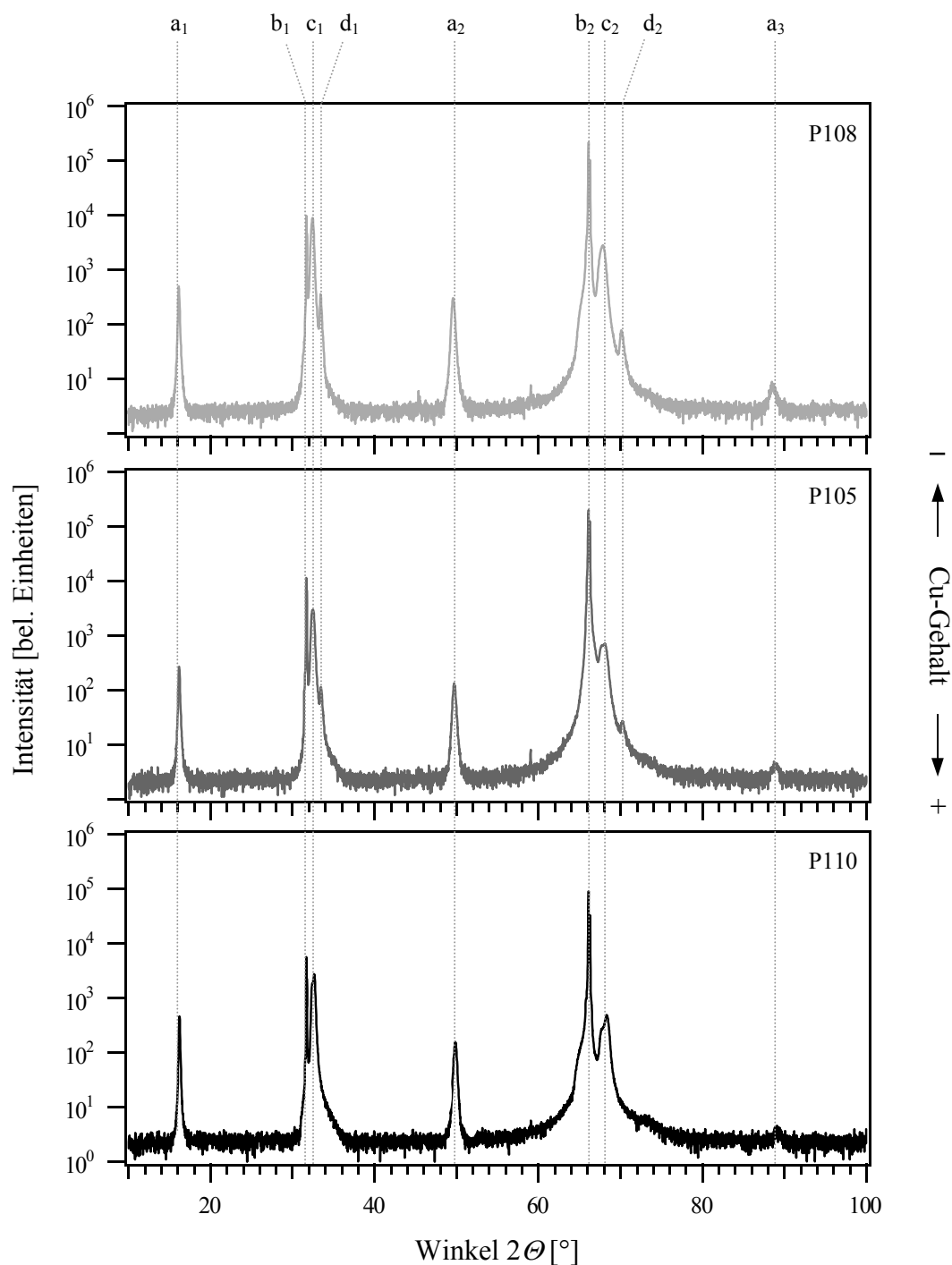


Abbildung 8.8: Röntgendiffraktogramme (XRD) der Schichten P105 bis P110. Die Peaklagen a bis d werden im Text näher erläutert.

In Abbildung 8.8 sind die Röntgendiffraktogramme der Schichten P105 bis P110 mit den entsprechenden Peaks a bis d, deren Lagen und Netzebenenabstände Tabelle 6.3 zu entnehmen sind dargestellt. In allen Filmen liegt unabhängig vom Präparationsregime die $\text{CuInS}_2^{\text{CuAu}}$ -Ordnung vor (Peak a). Des weiteren sind neben den Linien des GaAs(100)-Substrates (Peak b) die Linien von CuInS_2 in der Chalkopyritordnung zu erkennen. Aus der Lage des c_1 -Peaks und des damit ver-

bundenen Netzebenenabstandes folgt $d_{100} := a = 5.52 \pm 0.01 \text{ \AA}$ bzw. $d_{001} := c = 11.03 \pm 0.02 \text{ \AA}$, d.h. der gemessene Wert des Netzebenenabstandes d_{hkl} paßt besser zur Epitaxierelationen $\text{GaAs}\{100\} \parallel \text{CuInS}_2\{100\}$ als zur Epitaxierelationen $\text{GaAs}\{100\} \parallel \text{CuInS}_2\{001\}$. Damit ist gegenüber Silizium als Substrat eine Voraussetzung erfüllt, die für das Wachstum von CuInS_2 in der Chalkopyritstruktur erforderlich ist. Weiter tauchen im In-reichen Präparationsregime (P105, P108) zusätzlich noch Linien auf, die $\text{CuIn}_{11}\text{S}_{17}$ zugeordnet werden können und im Cu-reichen (P110) ist zu erkennen, daß die mit c gekennzeichneten Peaks eine zu höheren Winkeln verschobene, zweite Komponente besitzen. Der Netzebenenabstand dieser Linien paßt zur Gitterkonstante $a = 5.48 \pm 0.01 \text{ \AA}$ und kann nicht durch Phasen im Cu-In-S-System erklärt werden. Es wird vermutet, daß sich eine Grenzflächenphase unter Beteiligung von Ga oder As ausbildet. Möglicherweise wird in der aufwachsenden CuInS_2 -Verbindung In durch Ga ersetzt mit der Folge einer geringeren Gitterkonstante. Interessant ist ebenfalls, daß im Film P110 keine Cu_xS -Phase gefunden wird, obwohl der Film sehr Cu-reich ist.

Peak	$2\Theta [^\circ]$	Zuordnung	Netzebene	$d_{hkl} [\text{\AA}]$
a ₁	16.06 ± 0.05	$\text{CuInS}_2^{\text{CuAu}}$	(001)	5.514 ± 0.017
b ₁	31.68 ± 0.05	GaAs	(200)	2.822 ± 0.004
c ₁	32.44 ± 0.05	$\text{CuInS}_2^{\text{Chp}}$	(200)/(004)	2.759 ± 0.004
d ₁	33.44 ± 0.05	$\text{CuIn}_{11}\text{S}_{17}$	(400)	2.677 ± 0.004
a ₂	49.65 ± 0.05	$\text{CuInS}_2^{\text{CuAu}}$	(003)	1.835 ± 0.002
b ₂	66.11 ± 0.05	GaAs	(400)	1.412 ± 0.001
c ₂	67.86 ± 0.05	$\text{CuInS}_2^{\text{Chp}}$	(400)/(008)	1.381 ± 0.001
d ₂	70.22 ± 0.05	$\text{CuIn}_{11}\text{S}_{17}$	(800)	1.339 ± 0.001
a ₃	88.72 ± 0.05	$\text{CuInS}_2^{\text{CuAu}}$	(005)	1.102 ± 0.001

Tabelle 8.1: Zusammenstellung aller in den Diffraktogrammen der Schichten P105 bis P110 vorkommenden Linien.

Zusammenfassung:

Es wurde die Stöchiometrieabhängigkeit des CuInS_2 -Filmwachstums auf GaAs(110) mit den experimentellen Methoden UPS/XPS, LEED, REM und XRD untersucht. Im Cu-reichen Präparationsregime wird zum ersten Mal eine (4x1)-Oberfläche gefunden. Diese Oberfläche wird

maßgeblich durch die energetische Situation in der Grenzfläche festgelegt. Im In-reichen Präparationsregime wird dagegen nur eine (1x1)-Oberfläche mit $\text{CuInS}_2\{112\}$ -Facetten gefunden. Aus den XRD-Daten folgt die Epitaxierelation $\text{GaAs}\{100\} \parallel \text{CuInS}_2\{100\}$, die unabhängig von der Stöchiometrie gilt. Für die Cu-reichen Filme kann jedoch eine Fremdphase (kubisch oder tetragonal) nachgewiesen werden, deren Gitterkonstante kleiner ist als die von $\text{CuInS}_2^{\text{Chp}}$. Es wird eine Cu(In,Ga)S_2 -Grenzflächenphase vermutet. Im Vergleich zum heteroepitaktischen Wachstum auf $\text{Si}(100)$ ist die kristalline Qualität der CuInS_2 -Filme auf $\text{GaAs}(100)$ besser.

8.2 Diskussion

Dieses Kapitel behandelt die Gegenüberstellung der Heteroepitaxie von CuInS_2 auf Si und GaAs. Anhand der Ergebnisse der experimentellen Arbeiten auf GaAs zeigt sich, daß die kristalline Qualität der CuInS_2 -Schichten besser ist als auf Si.

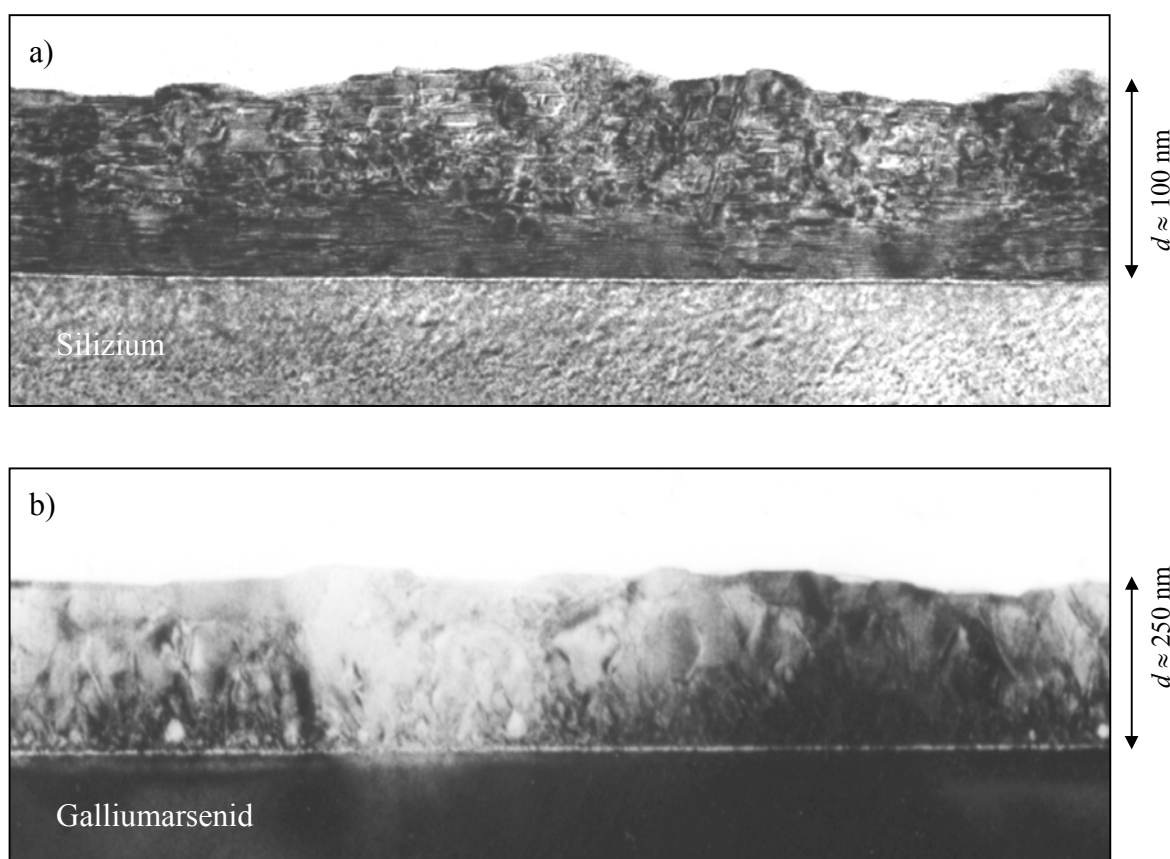


Abbildung 8.9: TEM-Querschnittsaufnahme a) der Probe P056 ($\text{Si}(111)/\text{CuInS}_2$) und b) der Probe P110 ($\text{GaAs}(100)/\text{CuInS}_2$) in der Übersicht. Es sei darauf hingewiesen, daß die Dicke d der beiden Schichten unterschiedlich ist.

Abbildung 8.9 zeigt zwei TEM-Querschnittsaufnahmen von CuInS_2 auf Si und auf GaAs. Obwohl die Schichtdicke und die Substratorientierung unterschiedlich ist, wird ersichtlich, daß der Film auf Si stärker gestört ist als auf GaAs. Dies kann mehrere Gründe haben. So ist die Gitterfehl-anpassung von CuInS_2 zu Si negativ und zu GaAs positiv mit der Folge, daß die dadurch induzierten Spannungen das aufwachsende Deposit unterschiedlich beeinflussen können. In beiden Aufnahmen sind jedoch keine kritischen Schichtdicken d_c zu erkennen. Dies bedeutet, daß die Grenzflächenenergie zwischen Deposit und Substrat in beiden Fällen so hoch ist, daß es schon in der initiellen Wachstumsphase zur Bildung von Grenzflächendefekten oder Grenzflächenphasen kommt. Des weiteren ist die GaAs-Substratoberfläche polar und die von Si unpolar. Im Hinblick auf die Verwendung des eher ionischen Verbindungshalbleiters CuInS_2 darf dieser Aspekt nicht vernachlässigt werden. So konnte nachgewiesen werden, daß es auf Si-Substraten in der initiellen Wachstumsphase zu einem Umordnungsprozeß an der Grenzfläche kommt, bei dem Si durch S ersetzt wird. Dafür können lokal hohe Feldstärken verantwortlich gemacht werden, die in Si nicht kompensiert werden und die zu einem Herauslösen von Si Atomen der obersten Lage führen. Im Gegensatz dazu ist im Falle von S-terminiertem GaAs(100) davon auszugehen, daß eine solcher Prozeß durch eine polare Substratoberfläche abgeschwächt wird. Demnach kommt es nicht zu einer Umordnung an der Grenzfläche. Die Folge ist ein geringerer Einbau von Grenzflächendefekten.

Interessant ist zudem, daß im Cu-reichen Präparationsregime auf GaAs(100) die Epitaxierelation $\text{GaAs}\{100\}||\text{CuInS}_2\{100\}$ entsprechend den korrespondierenden Flächenpaaren erhalten bleibt, wogegen auf Si(100) der Trend zu (112)-orientiertem CuInS_2 -Wachstum mit der Epitaxierelation $\text{Si}\{100\}||\text{CuInS}_2\{112\}$ beobachtet wird. Für dieses Phänomen wird ebenfalls die hohe Defektdichte verantwortlich gemacht, die die auf Silizium gewachsenen CuInS_2 -Filme kennzeichnet. Die Austrittsarbeiten, die Elektronenaffinitäten und die Auger-Parameter hingegen zeigen keine Unterschiede bezüglich der Wahl des Substrates. Daraus kann geschlossen werden, daß der Wachstumsmechanismus an der Filmoberfläche unabhängig vom Substrat ist. So wird an CuInS_2 -Schichten, die sowohl auf Si als auch auf GaAs hergestellt wurden eine schwefelarme Oberfläche gefunden. Dies hat zur Folge, daß aufgrund des MBE-Herstellungsverfahrens die CuInS_2 -Oberfläche von der Chalkopyritordnung abweicht. Es zeigt sich jedoch, daß die kristalline Perfektion epitaktischer Filme in der initiellen Wachstumsphase festgelegt wird und entscheidend durch das Substrat beeinflusst wird. In diesem Zusammenhang ist festzustellen, daß die Heteroepitaxie von CuInS_2 mittels Molekularstrahlverdampfung auf GaAs zu besseren Ergebnissen führt als auf Si.

9 Zusammenfassung

Es wurden epitaktische CuInS_2 -Schichten mittels MBE auf Si- bzw. GaAs-Substraten unter Variation der Substrattemperatur, der Wachstumsdauer, des Kationenverhältnisses oder der Substratorientierung abgeschieden. Die Analyse der Schichten erfolgte in Echtzeit mittels NIR- und LLS-Methoden und in-situ anhand von UPS/XPS und LEED. Ex-situ kamen PL-, XRD-, REM- und RBS-Methoden zum Einsatz. Ziel der Arbeit war, den Einfluß der experimentell zugänglichen Parameter auf die Nukleation und das Wachstum von CuInS_2 zu untersuchen und im Rahmen thermodynamischer bzw. wachstumskinetischer Modelle die Phasenbildung zu behandeln. Schwerpunktmäßig wurden Untersuchungen an Schichten mit einer Dicke von 70 bis 250 nm und Untersuchungen zum initiellen Wachstum im Bereich von Schichtdicken bis zu 10 nm durchgeführt.

Unabhängig vom Substrat zeigen die CuInS_2 -Schichten morphologische Unterschiede in Abhängigkeit vom Kationenverhältnis. So liegen im Cu-reichen Präparationsregime großflächig ausgedehnte Bereiche an der Schichtoberfläche vor, wogegen auf der In-reichen Seite feingliedrige Strukturen gefunden werden, die eine durch das Substrat vermittelte Oberflächensymmetrie erkennen lassen. Dies wird auf eine mit zunehmendem Cu-Gehalt erhöhte Oberflächendiffusion zurückgeführt. Auf fehlorientiertem Si(111) konnte sogar im nahstöchiometrischen, Cu-reichen Regime ein Stufenflußwachstum nachgewiesen werden. Im Gegensatz zur CuInS_2 -MBE auf GaAs wird beim Wachstum auf Si bei Cu-reicher Präparation unabhängig von der Substratorientierung der Trend zu $\{112\}$ -orientiertem Filmwachstum beobachtet, wogegen auf der In-reichen Seite die Epitaxierelationen korrespondierender Flächen vorliegen.

Weiter wurde anhand von XPS- und RBS-Messungen eine unterschiedliche Phasenbildung an der Oberfläche und im Volumen entdeckt. Unter den gegebenen Wachstumsbedingungen ist die Oberfläche gegenüber dem Volumen schwefelarm. Die Darstellung im Gibb'schen Phasendreieck macht deutlich, daß das Wachstum von CuInS_2 an der Oberfläche dem Cu_2S -InS-Schnitt folgt und nicht dem erwarteten und für das Volumen beobachteten Cu_2S - In_2S_3 -Schnitt. Während des Wachstums von CuInS_2 mittels MBE ergibt sich ein Übergang von der Oberfläche ins Volumen, der u.a. durch eine Rekonstruktion hervorgerufen werden könnte, wie sie bei Halbleitern häufig anzutreffen ist.

Die elektronischen Eigenschaften der CuInS_2 -Filmoberfläche wurden mittels UPS- und XPS-Methoden untersucht. In Abhängigkeit vom Kationenverhältnis wurden sowohl Valenzbandabstände, Austrittsarbeiten, Elektronenaffinitäten, als auch die Auger-Parameter bestimmt. Das Valenzbandmaximum schiebt mit zunehmendem In-Gehalt von 0.2 bis 1.2 eV bzgl. E_F und zeigt im Falle eines ausgeglichenen Kationenverhältnis einen Wert von etwa 0.5 eV. Dies deutet auf

einen stark kompensierten Halbleiter mit Bandausläufern hin. Die Austrittsarbeit ist unabhängig von Cu/In-Verhältnis und liegt bei 5.5 eV. Dagegen steigt die Elektronenaffinität auf der Cu-reichen Seite von 4.1 bis 4.8 eV an und bleibt auf der In-reichen Seite konstant auf diesem Wert. Die In- und Cu-Auger-Parameter nehmen mit zunehmendem In-Gehalt und mit derselben Steigung leicht ab, d.h. die Wertigkeit der Kationen nimmt zu. Es wird vermutet, daß In_i -, V_S - und In_{Cu} -Defekte für dieses Verhalten verantwortlich sind.

Die Arbeiten zum initiellen Wachstum befaßten sich mit der Untersuchung von Grenzflächenreaktionen, der Ausbildung möglicher Grenzflächenphasen und Interdiffusionsprozessen. Als experimentelle Analysemethoden standen UPS/XPS und LEED zur Verfügung. Neben der Charakterisierung der wasserstoffterminierten p-Si(111)-Substratoberfläche, wurde vor allem der Einfluß von Schwefel auf die Si(111):H Oberfläche untersucht. Es zeigt sich, daß Schwefel unspezifisch adsorbiert wird, jedoch nicht in das Si-Volumenmaterial diffundiert und eine starke Oberflächenbandverbiegung verursacht. Des weiteren wurde gezeigt, daß es nach der ersten Abscheidung von Cu, In und S während der Nukleation zu einer Umordnung der Grenzfläche kommt, bei der Si-Atome bis zu einer Tiefe von 7 Å aus der ursprünglichen Oberfläche herausgelöst werden und durch S-Atome ersetzt werden. Es kommt zur Ausbildung einer $\text{CuInS}_2(112)$ -A Oberfläche, wobei eine Cu_2SiS_3 -Grenzflächenphase angenommen wird. Zusätzlich wurde ein Grenzflächendipol von $\Delta\delta = 1.1$ eV ermittelt, der unter anderem durch die polare $\text{CuInS}_2(112)$ -Oberfläche erklärt werden kann. Weiter wurde der Einfluß von Natrium auf das initiale Wachstum von CuInS_2 auf Si(111) untersucht. Dabei zeigt sich, daß es bei Anwesenheit von Na zu einer geordneteren Adsorption von S auf Si kommt. Der Umordnungsprozeß der Grenzfläche wird bei Bedampfung mit Cu, In und S jedoch nicht verhindert. Außerdem wird Na nicht oder nur kaum in den CuInS_2 -Film eingebaut und verbleibt im Grenzflächenbereich. Die Ergebnisse der Bandanpassung mit und ohne Na zeigen keine ausgeprägten Unterschiede, d.h. in beiden Fällen sind bei etwa gleich großen Grenzflächendipolen die Valenzbanddiskontinuitäten klein im Vergleich zu den Leitungsbanddiskontinuitäten.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen haben gezeigt, daß heteroepitaktische Kupferindiumdisulfid-Schichten auf Silizium neben der Chalkopyritordnung, präparationsabhängig teilweise auch in der Sphalerit- bzw. CuAu-Struktur vorliegen. In diesem Zusammenhang ist vor allem der Einfluß des Substrats auf das initiale Wachstum und der MBE-Herstellungsprozeß auf die Schicht- bzw. Phasenbildung zu nennen. So kann die Sphaleritstruktur durch strukturelle Gegebenheiten in der Kontaktebene von Deposit- und Substratmaterial erklärt werden. Aufgrund unterschiedlicher Größe der Oberflächeneinheitenzellen korrespondierender Flächenpaare wachsen

die CuInS_2 -Keime auf dem Substrat nicht kohärent zusammen. Dies führt zu einer statischen Verteilung der Kationen in der ersten Monolage, die sich aufgrund der Aufrechterhaltung der Ladungsneutralität in den darauf folgenden Lagen fortsetzt. Mit dem gleichen Argument läßt sich auch die CuAu-Ordnung durch spezifische Adsorption einer Kationenspezies auf dem Substrat erklären.

Alternativ wurden deshalb andere Substratmaterialien wie GeSi-Mischkristalle und GaAs verwendet. So wurde auf GaAs(100) präparierten CuInS_2 -Filmen im Cu-reichen Regime eine $\text{CuInS}_2(001)(1 \times 4)$ -Oberfläche gefunden, die nicht der Chalkopyritstruktur im Volumen zugeordnet werden kann, sondern einer neuen, bis dato unbekannten Terminierung des Materials CuInS_2 entspricht. Möglicherweise stellt diese Oberflächenordnung einer Rekonstruktion der $\text{CuInS}_2(001)$ -Oberfläche dar. Insgesamt deuten die experimentellen Daten auf eine bessere Kristallinität gegenüber den auf Si präparierten CuInS_2 -Schichten hin, obwohl auch auf GaAs die CuAu-Ordnung gefunden wurde. Zudem wird die Bildung einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Grenzflächenphase vermutet, da sich in den Röntgendiffraktogrammen Linien mit einer gegenüber CuInS_2 kleineren Gitterkonstante nachweisen lassen.

Die Heteroepitaxie-Experimente von CuInS_2 machen deutlich, daß die Grenzflächen (Substrat und Oberfläche) die kristalline Qualität der abgeschiedenen Schichten maßgeblich beeinflussen. So ist naturgemäß das initiale Wachstum und die Phasenbildung sowohl von der Wahl des Substrates und dessen Vorbehandlung als auch vom Herstellungsprozeß abhängig. Für zukünftige Arbeiten ergeben sich daraus interessante Ansatzpunkte. Im Falle von CuInS_2 als Deposit läßt sich z.B. die Gitterfehlانpassung durch die Verwendung von $\text{GaP}_{1-x}\text{As}_x$ - oder $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$ -Mischkristallen, die ebenfalls heteroepitaktisch hergestellt werden können optimieren. Weiter läßt sich die initiale Wachstumsphase durch gezieltes Aufbringen von Adsorbaten beeinflussen. Dadurch kann die Grenzflächenenergie minimiert und der Wachstumsmodus verändert werden. Möglicherweise läßt sich damit auch die Interdiffusion im Grenzflächenbereich unterdrücken. Aussichtsreiche Kandidaten dafür sind Alkalimetalle oder die Elemente der II. bis V. Hauptgruppe. Des weiteren kann die kristalline Qualität durch Beimischen weiterer Atomspezies verbessert werden mit dem Ziel, die Wachstumskinetik bzw. die Oberflächendiffusion zu beeinflussen. So lassen sich effiziente CuInS_2 -Dünnschichtsolarzellen mit Wirkungsgraden über 11 % nur unter Verwendung Cu-reicher Absorber herstellen. Dabei muß jedoch an der Oberfläche segregiertes Kupfersulfid mit KCN-haltiger Lösung entfernt werden. An im In-reichen Präparationsregime hergestellten CuInS_2 -Solarzellenabsorbern wäre dieser Bearbeitungsschritt hingegen überflüssig.

10 Literaturverzeichnis

- [1] D. Meadows, Die Grenzen des Wachstums, Bericht des "Club of Rome" zur Lage der Menschheit, DVA, Stuttgart (1972).
- [2] C. Louis, A 150 000 year climatic record from Antarctic ice, *Nature* 316, 591-596 (1985).
- [3] E. U. v. Weizsäcker, *Erdpolitik*, WBV, Darmstadt (1994).
- [4] C. D. Keeling und T. P. Whorf, Atmospheric CO₂ records from sites in the SIO air sampling network., Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy (2000).
- [5] H. J. Lewerenz und H. Jungblut, *Photovoltaik*, Springer, Berlin (1995).
- [6] A. L. Fahrenbruch und R. H. Rube, *Fundamentals of solar cells*, Academic Press, New York (1983).
- [7] H. Neckel und D. Labs, The solar spectrum between 0.33 and 1.25 μm , *Solar Physics* 90, 205-258 (1984).
- [8] S. R. Wenham, M. A. Green und M. E. Watt, *Applied Photovoltaics*, Appendix B, Bridge Printery, Sydney (1994).
- [9] M. A. Green, K. Emery, D. L. King und S. Igari, Solar Cell Efficiency Tables (Version 15), *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 8, 187 (2000).
- [10] R. Scheer, T. Walter, H. W. Schock, M. L. Fearheiley und H. J. Lewerenz, CuInS₂ based thin film solar cell with 10.2% efficiency, *Appl. Phys. Lett.* 63, 3294 (1993).
- [11] R. Scheer, I. Luck und H. J. Lewerenz, Photoemission study on CuInS₂ thin films for efficient solar energy conversion, presented at 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam, (1994).
- [12] J. R. Sites, J. E. Granata und J. F. Hiltner, Losses due to polycrystallinity in thin-film solar cells, *Solar Energy Mat.* 55, 43 (1998).
- [13] A. Ennaoui, S. Siebentritt, M. C. Lux-Steiner, W. Riedl und F. Karg, High efficiency Cd-free CIGSSe thin film solar cells with solution grown zinc compound buffer layers, (1999).
- [14] M. Aggour, H. J. Lewerenz, J. Klaer und U. Störkel, Electrochemical processing of surface layers on CuInS₂ thin film solar cell absorbers, *Electrochem. & Solid-State Lett.* 3, 399 (2000).
- [15] A. Rockett und R. W. Birkmire, CuInSe₂ for photovoltaic applications, *J. Appl. Phys.* 70, R81 (1991).

-
- [16] P. Sheldon, Process integration issues in thin-film photovoltaics and their impact on future research directions, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 8, 77 (2000).
- [17] L. Ickert und H. G. Schneider, *Wachstum einkristalliner Schichten*, Springer, Leipzig (1983).
- [18] M. A. Herman und H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy*, 7, Springer, Berlin (1989).
- [19] J. E. Mahan, *Physical vapor deposition*, John Wiley & Sons, New York (2000).
- [20] T. Löhr, *Grenzflächencharakterisierung ternärer Halbleiter des Typs CuInX₂ (X=S,Se)*, Hahn-Meitner-Institut, Berlin, Diplomarbeit (1991).
- [21] R. Scheer, *Korrelation von Struktur und elektronischen Eigenschaften mehrphasiger Cu-In-S Schichten für die Photovoltaik*, Fachbereich Physik, Technische Universität Berlin, Dissertation (1993).
- [22] H. Neumann, B. Schumann, D. Peters, A. Tempel und G. Kühn, Growth and electrical properties of epitaxial CuInS₂ thin films on GaAs Substrates, *Kristall und Technik* 14, 379 (1979).
- [23] M. Gossila, T. Hahn, H. Metzner, J. Conrad und U. Geyer, Thin CuInS₂ films by three-source molecular beam deposition, *Thin Solid Films* 268, 39 (1995).
- [24] R. Hunger, D. Su, A. Krost, D. Ellmer, H. J. Lewerenz und R. Scheer, Structure of extended defects in epitaxial CuInS₂/Si(111), *Thin Solid Films* 361-362, 437 (2000).
- [25] H. Metzner, T. Hahn, J.-H. Bremer und J. Conrad, Epitaxial growth of CuInS₂ on sulphur terminated Si(111), *Appl. Phys. Lett.* 69, 1900 (1996).
- [26] J. L. Shay und J. H. Wernick, *Ternary chalcopyrite semiconductors: Growth, electronic properties, and applications*, Pergamon Press, New York (1975).
- [27] H. G. Grimm und A. Sommerfeld, Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit den chemischen Valenzzahlen, *Z. Physik* 36, 36 (1926).
- [28] U. Kaufmann und J. Schneider, Ternary Semiconductors of type IB-III-VI₂ and IIB-IV-V₂, in *Festkörperprobleme XIV*, Vol. (Ed.), Vieweg, (1974).
- [29] H. Vogel, *Gerthsen Physik*, 18. Auflage, Springer, Berlin (1995).
- [30] J. E. Jaffe und A. Zunger, Anion displacement and band-gap anomaly in ternary ABC₂ chalcopyrite semiconductors, *Phys. Rev. B* 27, 5176 (1983).
- [31] S. C. Abrahams und J. L. Bernstein, Piezoelectric nonlinear optic CuGaS₂ and CuInS₂ crystal structure: Sublattice distortion in AIBIIICVI₂ and AII BIVCV₂ chalcopyrites, *J. Chem. Phys.* 59, 5415 (1973).

-
- [32] D. S. Su, W. Neumann, R. Hunger, P. Schubert-Bischoff, M. Giersig, H. J. Lewerenz, R. Scheer und E. Zeitler, CuAu-type ordering in epitaxial CuInS₂ films, Appl. Phys. Lett. 73, 785 (1998).
- [33] D. S. Su und S. Wei, Transmission electron microscopy investigation and first-principles calculation of the phase stability in epitaxial CuInS₂ and CuGaSe₂ films, Appl. Phys. Lett. 74, 2483 (1999).
- [34] D. S. Su, W. Neumann und M. Giersig, Structure modifications in chalcopyrite semiconductors, Thin Solid Films 361-362, 218 (2000).
- [35] S. R. Kurtz, Anomalous electroreflectance spectrum of spontaneously ordered Ga_{0.5}In_{0.5}P, J. Appl. Phys. 74, 4130 (1993).
- [36] S. Wei, S. Zhang und A. Zunger, Band structure and stability of zinc-blende-based semiconductor polytypes, Phys. Rev. B 59, 2478 (1999).
- [37] S. Wei, L. G. Ferreira und A. Zunger, First-principles calculation of the order-disorder transition in chalcopyrite semiconductor, Phys. Rev. B 45, 2533 (1992).
- [38] R. Hunger, Molekularstrahlepitaxie von Kupferindiumsulfid auf Silizium, Fachbereich Physik, Technische Universität Berlin, Dissertation (1999).
- [39] J. J. M. Binsma, L. J. Gilling und J. Bloem, Phase relations in the system Cu₂S-In₂S₃, J. Cryst. Growth 50, 429 (1980).
- [40] S. Mardix, Polytypism: A controlled thermodynamic phenomenon, Phys. Rev. B 33, 8677 (1986).
- [41] Z. Z. Bandic und Z. Ikonc, Electronic structure of (Zn,Cd)(S,Se)-based polytype superlattices, Phys. Rev. B 51, 9806 (1995).
- [42] V. I. Laptev, Classification of polytype structures of zinc sulfide, Cryst. Rep. 39, 967 (1994).
- [43] A. K. Arslanbekov, S. S. Khasanov, V. S. Shekhtman, M. S. Shikhsaidov und S. Z. Shmurak, Wurtzite-sphalerite structural transition induced in ZnS plastic deformation, Phys. Sol. St. 36, 1352 (1994).
- [44] J. Hrbek, Y. L. S, J. A. Rodriguez, D. G. v. Campen, H. H. Huang und G.-Q. Xu, Synthesis of sulfur films from S₂ gas: spectroscopic evidence for the formation of Sn species, Chem. Phys. Lett. 267, 65 (1997).
- [45] H. Migge, Thermochemistry in the system Cu-In-S at 298 K, J. Mater. Res. 6, 2381 (1991).
- [46] H. Metzner, M. Brüssler, K. D. Husemann und H. J. Lewerenz, Characterization of phases and determination of phase relations in the Cu-In-S system by g-g perturbed angular correlation, Phys. Rev. B 44, 11614 (1991).

- [47] C. Dzionk, H. Metzner, S. Hessler und H. E. Mahnke, Phase formation during the reactive annealing of Cu-In films in H₂S atmosphere, *Thin Solid Films* 299, 38 (1997).
- [48] Landolt-Börnstein, Numerical data and functional relationships in science and technology, Volume 5d, Springer, Berlin (1995).
- [49] J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper und L. M. Schiavone, p-d Hybridization of the valence bands of I-III-VI₂ compounds, *Phys. Rev. B* 5, 5003 (1972).
- [50] J. J. Hopfield, Fine structure in the optical absorption edge of anisotropic crystals, *J. Phys. Chem. Solids* 15, 97 (1960).
- [51] Landolt-Börnstein, Numerical data and functional relationships in science and technology, Volume 41E, Springer, Berlin (2000).
- [52] T. M. Hsu, J. S. Lee und H. L. Hwang, Photoreflectance of sulfur-annealed copper indium disulfide, *J. Appl. Phys.* 68, 283 (1990).
- [53] J. E. Jaffe und A. Zunger, Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS₂, CuGaS₂, CuInS₂, CuAlSe₂, CuGaSe₂ and CuInSe₂, *Phys. Rev. B* 28, 5822 (1983).
- [54] T. Yamamoto und H. Katayama-Yoshida, P-type doping of the group V elements in CuInS₂, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, L1562 (1996).
- [55] T. Yamamoto und H. Katayama-Yoshida, Electronic structures and effects of S substitutions in CuIn(S_{0.875}X_{0.125})₂ (X=O, N, P, C, Si or B), *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, L370 (1996).
- [56] H. Neumann, D. W. Bullett, H. Sommer, R. D. Tomlinson und W. John, Valence bands of Cu-III-VI₂ chalcopyrites studied by photoemission spectra, X-ray emission spectra, and electronic calculations, *Phys. Stat. Sol. B* 121, 641 (1984).
- [57] W. Braun, A. Goldmann und M. Cardona, Partial density of valence states of amorphous and crystalline AgInTe₂ and CuInS₂, *Phys. Rev. B* 10, 5069 (1974).
- [58] R. Scheer und H. J. Lewerenz, Photoemission study of evaporated CuInS₂ thin films . II. Electronic surface structure, *J. Vac. Sci. Technol. A* 12, 56 (1994).
- [59] H. Neumann, W. Hörig, V. Savelev, J. Lagzdons, B. Schumann und G. Kühn, The optical properties of CuInS₂ thin films, *Thin Solid Films* 79, 167 (1981).
- [60] H. Y. Ueng und H. L. Hwang, The defect structure of CuInS₂. Part I: Intrinsic defects, *J. Phys. Chem. Solids* 50, 1297 (1989).
- [61] H.-J. Lewerenz und N. Dietz, Defect identification in semiconductors by Brewster angle spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 73, 4975 (1993).

-
- [62] J. J. M. Binsma, L. J. Giling und J. Bloem, Luminescence of CuInS₂: I. The broad band emission and its dependence on the defect chemistry, *J. Luminescence* 27, 35 (1982).
- [63] J. Krustok, J. H. Schön, H. Collan, M. Yakushev, J. Mädasson und E. Bucher, Origin of the deep center photoluminescence in CuGaSe₂ and CuInS₂ crystals, *J. Appl. Phys.* 86, 364 (1999).
- [64] J. Krustok, J. Raudoja, J. H. Schön, M. Yakushev und H. Collan, The role of deep donor - deep acceptor complexes in CIS-related compounds, *Thin Solid Films* 361-362, 406 (2000).
- [65] H. P. Latscha und H. A. Klein, *Anorganische Chemie - Basiswissen I*, Springer-Verlag, Heidelberg (1984).
- [66] M. Kleinfeld und H.-D. Wiemhöfer, Chemical diffusion in CuInS₂ in the temperature range of 20°C to 100°C, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 90, 711 (1986).
- [67] K. D. Becker und S. Wagner, Temperature-dependent nuclear magnetic resonance in CuInX₂ (X=S,Se,Te) chalcopyrite-structure compounds, *Phys. Rev. B* 27, 5240 (1983).
- [68] J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, Dover Publications, New York (1975).
- [69] J. Kneisel, K. Siemer, I. Luck und D. Bräunig, Admittance spectroscopy of efficient CuInS₂ thin film solar cells, *J. Appl. Phys.* 88, 5474 (2000).
- [70] R. Herberholz, T. Walter, C. Müller, T. Friedlmeier, H. W. Schock, M. Saad, M. C. Lux-Steiner und V. Alberts, Meyer-Neldel behaviour of deep level parameters in heterojunctions to Cu(In,Ga)(S,Se)₂, *Appl. Phys. Lett.* 69, 2888 (1996).
- [71] A. Bauknecht, CuGaSe₂ für die Anwendung in der Photovoltaik: Metallorganische Gasphasenepitaxie und optische Charakterisierung, Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin, Dissertation (1999).
- [72] B. J. Shklovskii und A. L. Efros, *Electronic properties of doped semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin (1984).
- [73] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, *Solid state physics*, CBS Publishing Asia LTD., Philadelphia (1976).
- [74] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, John Wiley & Sons, New York (1981).
- [75] D. Bimberg und H.-J. Queisser, Schneller und dichter - Physik-Nobelpreise 2000, *Physikalische Blätter* 12, 21 (2000).
- [76] D. E. Aspnes und A. A. Studna, Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs and InSb from 1.5 to 6.0 eV, *Phys. Rev. B* 27, 985 (1983).

- [77] N. Dietz, Charakterisierung von Halbleitern für photovoltaische Anwendungen mit Hilfe der Brewster-Winkel-Spektroskopie, Fachbereich Physik, Technische Universität Berlin, Dissertation (1991).
- [78] A. A. Chernov, Modern Chrystallography III, Springer, Berlin (1984).
- [79] J. W. Matthews, Epitaxial Growth Part B, Academic Press, New York (1975).
- [80] J. W. Matthews, Epitaxial Growth Part A, Academic Press, New York (1975).
- [81] E. S. Machlin, Materials science in microelectronics, Giro Press, New York (1995).
- [82] C. A. Neugebauer, Condensation, nucleation, and growth of thin films, in Handbook of thin film technology, Vol. L. I. Maissel und R. Glang, (Ed.), New York, McGraw-Hill, (1983).
- [83] F. A. Kröger, The chemistry of imperfect crystals, North-Holland, Amsterdam (1964).
- [84] M. Henzler und W. Göpel, Oberflächenphysik des Festkörpers, Teubner, Stuttgart (1994).
- [85] P. S. Vincett, W. A. Barlow und G. G. Roberts, Structure and properties of vacuum-deposited thin films: A new basic relationship, J. Appl. Phys. 48, 3800 (1977).
- [86] R. Hunger, R. Scheer, K. Diesner, D. S. Su und H. J. Lewerenz, Heteroepitaxy of CuInS₂ on Si(111), Appl. Phys. Lett. 69, 3010 (1996).
- [87] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Band 17h, Springer, Berlin (1985).
- [88] A.-B. Chen und A. Sher, Semiconductor alloys, Plenum Press, New York (1995).
- [89] J. N. Stranski, Z. Phys. Chem. 136, 259 (1928).
- [90] W. Kossel, Math.-Phys. Kl. 135 (1927).
- [91] W. K. Burton, N. Cabrera und F. C. Frank, The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces, Phil. Trans. Roy. Soc. A243, 299 (1951).
- [92] D. B. Holt, Defects in the sphalerite structure, J. Phys. Chem. Solids 23, 1353 (1962).
- [93] S. Amelinckx, The geometry and interfaces due to ordering and their observation in transmission electron microscopy and electron diffraction, Surf. Sci. 31, 296 (1972).
- [94] D. B. Holt, Antiphase boundaries in semiconducting compounds, J. Phys. Chem. Solids 30, 1297 (1969).
- [95] S. Takeuchi, K. Suzuki, K. Maeda und H. Iwanaga, Stacking-fault energy of II-VI compounds, Phil. Mag. A 50, 171 (1984).
- [96] M. J. Stowell, Defects in epitaxial deposits, in Epitaxial Growth B, Vol. J. W. Matthews, (Ed.), New York, Academic Press, (1975).
- [97] A. I. Finch und A. G. Quarrell, Proc. Phys. Soc. 48, 148 (1934).
- [98] F. C. Frank und J. H. v. d. Merwe, One-dimensional dislocations. II. Misfitting monolayers and orientated overgrowth, Proc. Roy. Soc. 198, 216 (1949).

-
- [99] J. W. Matthews und A. E. Blakeslee, *J. Cryst. Growth* 27, 118 (1974).
- [100] J. R. Downes, D. J. Dunstan und D. A. Faux, A modified Matthews theory for critical thickness of strained layers, in *Semiconductor heteroepitaxy: Growth, characterization and device applications*, Vol. D. J. Dunstan, (Ed.), Singapore, World Scientific Publishing, 594 (1996).
- [101] D. J. Dunstan, P. Kidd, L. K. Howard und R. H. Dixon, *Appl. Phys. Lett.* 59, 3390 (1991).
- [102] D. P. Masson, D. Landheer, T. Quance und J. E. Hulse, Bonding at the CdSe/SiO_x (x=0,1,2) interfaces, *J. Appl. Phys.* 84, 4911 (1998).
- [103] G. E. Cirilin, N. K. Polyakov, V. N. Petrov, V. A. Egorov, D. V. Denisov, B. V. Volovik, V. M. Ustinov, Z. I. Alferov, N. N. Ledentsov, R. Heitz, D. Bimberg, N. D. Zakharov, P. Werner und U. Gösele, Incorporation of InAs nanostructures in a silicon matrix: growth, structure and optical properties, *Mat. Sci. & Engineering B80*, 108 (2001).
- [104] A. N. Tiwari, M. Krejci, F.-J. Haug und H. Zogg, Heteroepitaxy of CuIn_xSy: a review of the material and interface properties, *Thin Solid Films* 361-362, 41 (2000).
- [105] R. D. Bringans, D. K. Biegelsen, L.-E. Swartz, F. A. Ponce und J. C. Tramontana, Effect of interface chemistry on the growth of ZnSe on Si(100) surface, *Phys. Rev. B* 45, 13400 (1991).
- [106] H. Nakajima, S. Yamaguchi, K. Iwasaki, H. Morita und H. Fujimori, Interdiffusion and interfacial reaction between an YBa₂Cu₃O_x thin film and substrates, *Appl. Phys. Lett.* 53, 1437 (1988).
- [107] S. Q. Hong, Q. Z. Hong, J. Li und J. W. Mayer, Interdiffusion and reaction in Cu/PtSi/Si(100) systems, *J. Appl. Phys.* 75, 3959 (1994).
- [108] L. T. Romano, R. D. Bringans, X. Zhou und W. P. Kirk, Interface structure of ZnS/Si(001) and comparison with ZnSe/Si(001) and GaAs/Si(001), *Phys. Rev. B* 52, 11201 (1995).
- [109] V. H. Méndez-García, M. López-López und I. Hernández-Calderón, Growth of ZnSe and ZnS films on Si(111) substrates with nitrogen surface treatment, *J. Vac. Sci. Technol. B* 17, 1259 (1999).
- [110] X. Zhou, S. Jiang und W. P. Kirk, Epitaxial growth of ZnS on bare and arsenic-passivated vicinal Si(100) surfaces, *J. Appl. Phys.* 82, 2251 (1997).
- [111] R. D. Bringans, M. A. Olmstead, F. A. Ponce, D. K. Biegelsen, B. S. Krusor und R. D. Yingling, The effect of a Ga prelayer on the beginning of GaAs epitaxy on Si, *J. Appl. Phys.* 64, 3472 (1988).

- [112] B. Ullrich, T. Löher, Y. Segawa und T. Kobayashi, The influence of hydrogen passivation of silicon on the photocurrent of CdS/Si heterodiodes, *Mat. Sci. & Engineering B65*, 150 (1999).
- [113] D. B. Fenner, D. K. Biegelsen und R. D. Bringans, Silicon surface passivation by hydrogen termination: A comparative study preparation methods, *J. Appl. Phys.* 66, 419 (1989).
- [114] B. Voigtländer, A. Zinner, T. Weber und H. Bonzel, Modification of growth kinetics in surfactant-mediated epitaxy, *Phys. Rev. B* 51, 7583 (1995).
- [115] M. Copel, M. C. Reuter, E. Kaxiaras und R. M. Tromp, Surfactants in epitaxial growth, *Phys. Rev. Lett.* 63, 632 (1989).
- [116] H. J. Osten, E. Bugiel und J. Klatt, Suppressing of island formation in surfactant-controlled solid phase epitaxy of germanium on Si(100), *Appl. Phys. Lett.* 61, (1992).
- [117] D. J. Eaglesham, F. C. Unterwald und D. C. Jacobson, Growth morphology and the equilibrium shape: The role of "surfactants" in Ge/Si island formation, *Phys. Rev. Lett.* 70, 966 (1993).
- [118] M. H.-v. Hoegen, J. Falta, M. Copel und R. M. Tromp, Surfactants in Si(111) homoepitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 66, 487 (1995).
- [119] T. Weser, Schwefel-Terminierung von Halbleiter-(100)-Oberflächen, *Physik, Ludwig-Maximilians-Universität München, Dissertation* (1987).
- [120] T. Hahn, H. Metzner, B. Plikat und M. Seibt, Epitaxial growth of CuInS₂ on sulphur terminated Si(001), *Appl. Phys. Lett.* 72, 2733 (1998).
- [121] H. Anders, *Dünne Schichten für die Optik*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H., Stuttgart (1965).
- [122] D. E. Aspnes, W. E. Quinn, M. C. Tamargo, M. A. A. Pudensi, S. A. Schwarz, M. J. S. P. Brasil, R. E. Nahory und S. Gregory, Growth of Al_xGa_{1-x}As parabolic quantum wells by realtime feedback control of composition, *Appl. Phys. Lett.* 60, 1244 (1992).
- [123] D. E. Aspnes und N. Dietz, Optical approaches for controlling epitaxial growth, *Appl. Surf. Sci.* (1998).
- [124] G. B. Airy, On the Phenomen of Newton's Rings when formed between two transparent Substances of different refractive Powers, *Phil. Mag.* 2, 20 (1832).
- [125] M. Born und E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, London (1959).
- [126] H. Mayer, *Physik dünner Schichten*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H., Stuttgart (1950).

-
- [127] D. E. Aspnes, Minimal-data approaches for determining outer-layer dielectric responses of films from kinetic reflectometric and ellipsometric measurements, *J. Opt. Soc. Am. A* 10, 975 (1993).
 - [128] W. G. Breiland und K. P. Killeen, A virtual interface method for extracting growth rates and high temperature optical constants from thin semiconductor films using in situ normal incidence reflectance, *J. Appl. Phys.* 78, 6726 (1995).
 - [129] D. A. G. Bruggeman, Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen, *Ann. d. Physik* 24, 636 (1935).
 - [130] J. A. Ogilvy, *Theory of wave scattering from random rough surfaces*, IOP Publishing Ltd., Bristol (1991).
 - [131] P. Beckmann und A. Spizzichino, *The scattering of electromagnetic waves from rough surfaces*, Pergamon, Oxford (1963).
 - [132] M. Kerker, *The scattering of light*, Academic Press, New York (1969).
 - [133] D. J. Robbins, A. J. Pidduck, A. G. Cullis, N. G. Chew, R. W. Hardeman, D. B. Gasson, C. Pickering, A. C. Daw, M. Johnson und R. Jones, In-situ light scattering studies of substrate cleaning and layer nucleation in silicon MBE, *J. Cryst. Growth* 81, 421 (1987).
 - [134] C. M. Rouleau und R. M. Park, In situ, real-time diffuse optical reflectivity measurements during GaAs cleaning and subsequent ZnSe/GaAs heteroepitaxy, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11, 1792 (1993).
 - [135] F. G. Celii, Y. C. Kao, H.-Y. Liu, L. A. Files-Sesler und E. A. B. III, Laser light scattering detection of InGaAs strained layer relaxation during molecular-beam epitaxial growth, *J. Vac. Sci. Technol. B* 11, 1014 (1992).
 - [136] F. G. Celii, E. A. B. III, L. A. Files-Sesler, H.-Y. Liu und Y. C. Kao, In situ detection of relaxation in InGaAs/GaAs strained layer superlattices using laser light, *Appl. Phys. Lett.* 62, 2705 (1993).
 - [137] A. Einstein, Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt, *Ann. Physik* 17, 132 (1905).
 - [138] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren und B. Lindberg, *ESCA-atomic, molecular and solid state structure studies by means of electron spectroscopy*, Almquist and Wiksells, Uppsala (1967).
 - [139] W. Jaegermann, *Physics and chemistry of materials with low-dimensional structures*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1992).

- [140] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol und K. D. Bomben, Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy, Perkin-Elmer-Cooperation, Eden Prairie (1992).
- [141] S. Hüfner, Photoelectron spectroscopy, Springer, Berlin (1995).
- [142] K. Kopitzki, Einführung in die Festkörperphysik, Teubner-Verlag, Stuttgart (1993).
- [143] D. Briggs und M. P. Seah, Practical surface analysis, John Wiley & Sons, Chichester (1983).
- [144] M. Cardona und L. Ley, Photoemission in solids I, II, Springer, Berlin (1978).
- [145] B. Feuerbacher und B. Fitton, Electron spectroscopy for surface analysis, Springer, Berlin (1977).
- [146] C. N. Berglund und W. E. Spicer, Photoemission studies of Copper and Silver: Theory and experiment, Phys. Rev. 136, A1030 (1964).
- [147] B. Feuerbacher und R. F. Willis, Photoemission and electron states at clean surfaces, J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. 9, 169 (1976).
- [148] M. P. Seah und W. A. Dench, Quantitative electron spectroscopy of surfaces, Surf. & Interf. Anal. 1, 2 (1979).
- [149] E. O. Kane, Theory of photoelectric emission from semiconductors, Phys. Rev. 127, 131 (1962).
- [150] H. Lüth, Surfaces and interfaces of Solids, Springer, Berlin (1993).
- [151] H. Haken und H. C. Wolf, Atom- und Quantenphysik, Springer, Berlin (1996).
- [152] I. Kojima und M. Kurahashi, Application of asymmetrical gaussian/lorentzian mixed function for x-ray photoelectron curve synthesis, J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 42, 177 (1987).
- [153] D. A. Shirley, High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold, Phys. Rev. B 5, 4709 (1972).
- [154] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond und L. H. Gale, Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis, Surf. & Interf. Anal. 3, (1981).
- [155] J. R. Waldrop und R. W. Grant, Semiconductor heterojunction interfaces: Nontransitivity of energy-band discontinuities, Phys. Rev. Lett. 43, 1686 (1979).
- [156] C. J. Davisson und L. H. Germer, Diffraction of electrons by a crystal of Nickel, Phys. Rev. 30, 705 (1927).
- [157] W.-K. Chu, J. W. Mayer und M.-A. Nicolet, Backscattering spectrometry, Academic Press, San Diego (1978).

-
- [158] H. Angermann, K. Kliefoth und H. Flietner, Preparation of H-terminated Si surfaces and their characterization by measuring the surface state density, *Appl. Surf. Sci.* 104/105, 107 (1996).
- [159] H. E. Hessel, A. Feltz, U. Memmert und R. J. Behm, Step-flow mechanism versus pit corrosion: scanning-tunneling microscopy observation on wet etching of Si(111) by HF solutions, *Chem. Phys. Lett.* 186, 275 (1991).
- [160] P. Jakob und Y. J. Chabal, Chemical etching of vicinal Si(111): Dependence of the surface structure and the hydrogen termination on the pH of the etching solution, *J. Chem. Phys.* 95, 2897 (1991).
- [161] P. Jakob, Y. J. Chabal, K. Raghavachari, R. S. Becker und A. J. Becker, Kinetic model of the chemical etching of Si(111) surfaces by buffered HF solutions, *Surf. Sci.* 275, 407 (1992).
- [162] W. Kern, The evolution of silicon wafer cleaning technology, *J. Electrochem. Soc.* 137, 1887 (1990).
- [163] T. Yasuda, Y. Ma, Y. L. Chen, G. Lucovsky und D. Maher, Effects of predeposition HF/NH₄F treatments on the electrical properties of SiO₂/Si structures formed by low-temperature plasma-assisted oxidation and deposition, *J. vac. Sci. Technol. A* 11, 945 (1993).
- [164] K. S. A. Butcher, R. J. Egan, T. L. Tansley und D. Alexiev, Sulfur contamination of (100) GaAs resulting from sample preparation procedures and atmospheric exposure, *J. Vac. Sci. Technol. B* 14, 152 (1996).
- [165] S. Niki et al., Heteroepitaxy and characterization of CuInSe₂ on GaAs(001), *J. Cryst. Growth* 150, 1201 (1995).
- [166] J. Yota und V. A. Burrows, Chemical and electrochemical treatments of GaAs with Na₂S and (NH₄)₂S solutions: A surface chemical study, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11, 1083 (1992).
- [167] X.-S. Wang, K. W. Self, R. Maboudian, C. Huang, V. Bressler-Hill und W. H. Weinberg, Analysis of GaAs(100) surfaces prepared with various wet and in situ sample treatments, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11, 1089 (1993).
- [168] M. Shimoda, S. Tsukamoto und N. Koguchi, Photoelectron and Auger electron diffraction studies of a sulfur-terminated GaAs(001)-(2x6) surface, *Surf. Sci.* 395, 75 (1998).
- [169] S. Rauscher, Oberflächenumwandlungen von kristallinem Silizium in Kontakt mit wässrigen Elektrolyten, Fachbereich Physik, Technische Universität Berlin, Diplom (1993).
- [170] K. Hricovini et al., Electronic structure and its dependence on local order for H/Si(111)-(1x1) surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 70, 1992 (1993).

- [171] W. Ranke und D. Schmeisser, Adsorption of water on a cylindrical silicon crystal, *Surf. Sci.* 149, 485 (1985).
- [172] S. Ciraci und H. Wagner, Dissociation of water molecules on Si surfaces, *Phys. Rev. B* 27, 5180 (1983).
- [173] T. Bitzer, Elektrochemische Oberflächenmodifizierung von Siliziumkristallen: Eine oberflächenanalytische Untersuchung, Fachbereich Physik, Technische Universität Berlin, Dissertation (1992).
- [174] S. Miyazaki, J. Schäfer, J. Ristein und L. Ley, Surface Fermi level position of hydrogen passivated S(111) surfaces, *Appl. Phys. Lett.* 68, 1247 (1995).
- [175] K. C. Pandey, Realistic tight-binding model for chemisorption: H on Si and Ge(111), *Phys. Rev. B* 14, 1557 (1976).
- [176] E. Landemark, C. J. Karlsson und R. I. G. Uhrberg, Ideal unreconstructed hydrogen termination of the S(111) surface obtained by hydrogen exposure of the Ö3xÖ3-In surface, *Phys. Rev. B* 44, 1950 (1991).
- [177] G. Schulz und M. Henzler, Adsorption of atomic hydrogen on clean cleaved silicon (111), *Surf. Sci.* 124, 336 (1983).
- [178] R. T. Sanderson, *Inorganic chemistry*, Reinhold, New York (1971).
- [179] P. Perfetti, C. Quaresima, C. Coluzza, C. Fortunato und G. Margaritondo, Dipole-induced changes of the band discontinuities at the $\text{SiO}_2\text{-Si}$ interface, *Phys. Rev. Lett.* 57, 2065 (1986).
- [180] R. T. Sanderson, Electronegativity and bond energy, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 2259 (1983).
- [181] E. D. Palik, *Handbook of optical constants of solids*, Academic Press, Orlando (1985).
- [182] F. J. Himpsel, G. Hollinger und R. A. Pollak, Determination of the Fermi-level pinning position at Si(111) surfaces, *Phys. Rev. B* 28, 7014 (1983).
- [183] S. Iwata und A. Ishizaka, Electron spectroscopic analysis of the $\text{SiO}_2\text{/Si}$ system and correlation with metal-oxide-semiconductor device characteristics, *J. Appl. Phys.* 79, 6653 (1996).
- [184] T. Weser, A. Bogen, B. Konrad, R. D. Schnell, C. A. Schlug und W. Steinmann, presented at Proceedings of the 18th international conference on the physics of semiconductors, Stockholm, Singapore, (1987).
- [185] R. Schlaf, A. Klein, C. Pettenkofer und W. Jaegermann, Laterally inhomogeneous surface-potential distribution and photovoltage at clustered In/WSe₂(0001) interfaces, *Phys. Rev. B* 48, 14242 (1993).

-
- [186] R. Scheer, Surface and interface properties of Cu-chalcopyrite semiconductors and devices, *Trends in Vac. Sci. & Tech.* 2, 77 (1997).
- [187] R. N. Hall und J. H. Racette, Diffusion and solubility of copper in extrinsic and intrinsic Germanium, Silicon, and Gallium Arsenide, *J. Appl. Phys.* 95, 379 (1964).
- [188] A. Mesli und T. Heiser, Defect reactions in copper-diffused and quenched p-type silicon, *Phys. Rev. B* 45, 11632 (1992).
- [189] A. A. Istratov, C. Flink, H. Hieslmair und E. R. Weber, Intrinsic Diffusion coefficient of interstitial copper in silicon, *Phys. Rev. Lett.* 81, 1243 (1998).
- [190] G. Gottstein, *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, Springer-Verlag, Berlin (1998).
- [191] J. Tersoff, Theory of semiconductor heterojunctions: The role of quantum dipoles, *Phys. Rev. B* 30, 4874 (1984).
- [192] J. Tersoff, Calculation of Schottky barrier heights from semiconductor band structure, *Surf. Sci.* 168, 275 (1986).
- [193] M. I. Alonso, K. Wakita, J. Pascual, M. Garriga und N. Yamamoto, Optical functions and electronic structure of CuInSe₂, CuGaSe₂, CuInS₂, and CuInS₂, *Phys. Rev. B* 63, 5203 (2001).
- [194] W. Frensley und H. Kroemer, Theory of the energy-band lineup at an abrupt semiconductor heterojunction, *Phys. Rev. B* 16, 2642 (1977).
- [195] J. C. Phillips, *Bonds and bands in semiconductors*, Academic, New York (1973).
- [196] C. Maierhofer, S. Kulkarni, M. Alonso, T. Reich und K. Horn, Valence band offset in ZnS layers on Si(111) grown by molecular beam epitaxy, *J. Vac. Sci. Technol. B* 9, 2238 (1991).
- [197] A. D. Katnani und G. Margaritondo, Microscopic study of semiconductor heterojunctions: Photoemission measurement of the valence-band discontinuity and of the potential barriers, *Phys. Rev. B* 28, 1944 (1983).
- [198] F. Capasso und G. Margaritondo, *Heterojunction band discontinuities - physics and device applications*, North-Holland, Amsterdam (1989).
- [199] M. Wörz, E. Pschorr-Schoberer, R. Flierl, H. Preis und W. Gebhardt, Photoelectron spectroscopy of chalcopyrites and Zn based II-IV semiconductor heterostructures, *J. Appl. Phys.* 84, 2871 (1998).
- [200] A. Klein, T. Löher, Y. Tamm, C. Pettenkofer und W. Jaegermann, Band lineup between CdS and ultra high vacuum-cleaved CuInS₂ single crystals, *Appl. Phys. Lett.* 70, 1299 (1997).
- [201] Y. Hashimoto, K. Takeuchi und K. Ito, Band alignment at CdS/CuInS₂ heterojunction, *Appl. Phys. Lett.* 67, 980 (1995).

- [202] R. Scheer, I. Luck und H. J. Lewerenz, presented at Proceedings of the 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam, the Netherlands, (1994).
- [203] J. Holz, F. Karg und H. v. Philipsborn, presented at 12th European photovoltaic solar energy conference and exhibition, Amsterdam, (1994).
- [204] M. Bodegård, L. Stolt und J. Hedström, presented at 12th European photovoltaic solar energy conference and exhibition, Amsterdam, (1994).
- [205] K. Granath, M. Bodegård und L. Stolt, The effect of NaF on Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells, *Sol. Ener. Mat.& Sol. Cells* 60, 279 (2000).
- [206] B. J. Stanbery, S. Kincal, S. Kim, T. J. Anderson, O. D. Crisalle, S. P. Ahrenkiel und G. Lippold, Role of Sodium in the control of defect structures in CIS, presented at 28th IEEE PVSC, Anchorage, (2000).
- [207] K. Fukuzaki, S. Kohiki, H. Yoshikawa, S. Fukushima, T. Watanabe und I. Kojima, Changes in the electronic structure of CuInS₂ thin films by Na incorporation, *Applied Phys. Lett.* 73, 1385 (1998).
- [208] K. Fukuzaki, S. Kohiki, T. Yamamoto, M. Oku und T. Watanabe, Co-incorporation effects of O and Na with CuInS₂ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 77, 2713 (2000).
- [209] T. Yamamoto, K. Fukuzaki und S. Kohiki, Influence of incorporation of Na on p-type CuInS₂ thin films, *Appl. Surf. Sci.* 159-160, 345 (2000).
- [210] T. Watanabe, H. Nakazawa und M. Matsui, Improvement of the electrical properties of Cu-poor CuInS₂ thin films by sodium incorporation, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, L1370 (1998).
- [211] R. Scheer, I. Luck, M. Kanis, R. Kurps und D. Krüger, Effect of sodium and oxygendoping on the conductivity of CuInS₂ thin films, *Thin Solid Films* 361-362, 468 (2000).
- [212] I. Luck, J. Kneisel, K. Siemer, J. Bruns, R. Scheer, R. Klenk, N. Janke und D. Bräunig, Influence of Na on the properties of Cu-rich prepared CuInS₂ thin films and the performance of corresponding CuInS₂/CdS/ZnO solar cells, *Solar Energy Mat. & Solar Cells* 67, 151 (2001).
- [213] C.-C. Hwang, K.-S. An, R.-J. Park, J.-S. Kim, J.-B. Lee, C.-Y. Park, A. Kimura und A. Kakizakia, Alkali metal promoted oxidation of the Si(113) surface, *Thin Solid Films* 341, 156 (1999).
- [214] J. J. Paggel, G. Neuhold, H. Haak und K. Horn, Growth morphology and electronic structure of Na films on Si(111)-(7x7) and Si(111)-Na(3x1), *Surf. Sci.* 414, 221 (1998).

-
- [215] S. Olthoff, A. W. McKinnon und M. E. Welland, Thermal desorption of Na from Na/Si(111)3x1: in situ observation of the 3x1-to-7x7 structural transformation using a high-temperature scanning tunnelling microscope, *Surf. Sci.* 326, 113 (1995).
 - [216] K. Wandelt, Work function changes due to alkali-metal adsorption, in *Physics and chemistry of Alkali metal adsorption*, Vol. H. P. Bonzel, A. M. Bradshaw und G. Ertl (Ed.), (1989).
 - [217] G. Ertl, Alkali metal adsorption: An introduction, in *Physics and chemistry of Alkali metal adsorption*, Vol. H. P. Bonzel, A. M. Bradshaw und G. Ertl (Ed.), Elsevier, (1989).
 - [218] M. G. Kendall und A. Stuart, *The advanced theory statistics*, 1, Griffin, London (1958).
 - [219] L. Gastaldi und L. Scaramuzza, *Acta Cryst. B* 36, 2751 (1980).
 - [220] R. Hunger, C. Pettenkofer und R. Scheer, Surface properties of (111), (001), and (110)-orientated epitaxial CuInS₂/Si films, *Surf. Sci.* 477, 76 (2001).
 - [221] R. Klenk, Universität Stuttgart, Dissertation (1993).
 - [222] T. Negami, N. Kohara, M. Nishitani, T. Wada und T. Hirao, Preparation and characterization of Cu(In_{1-x}Ga_x)₃Se₅ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 67, 825 (1995).
 - [223] M. Contreras, H. Wiesner, D. Niles, K. Ramanathan, R. Matson, J. Tuttle, J. Keane und R. Noufi, presented at Proceedings of the 25th IEEE photovoltaic specialists conference, Washington D.C., (1996).
 - [224] R. Scheer und H. J. Lewerenz, Photoemission study of evaporated CuInS₂ thin films . I. Surface stoichiometry and phase segregation, *J. Vac. Sci. Technol. A* 12, 51 (1994).
 - [225] E. Niemi und L. Stolt, *Surf. Interf. Anal.* 15, 422 (1990).
 - [226] D. Schmid, M. Ruckh und H. W. Schock, Photoemission studies on Cu(In,Ga)Se₂ thin films and related binary selenides, *Appl. Surf. Sci.* 103, 409 (1996).
 - [227] A. N. Tiwari, S. Blunier, K. Kessler, V. Zelezny und H. Zogg, Direct growth of heteroepitaxial CuInSe₂ layers on Si substrates, *Appl. Phys. Lett.* 65, 2299 (1994).
 - [228] W. Ranke, Ultraviolet photoelectron spectroscopy investigation of electron affinity and polarity on a cylindrical GaAs single crystal, *Phys. Rev. B* 27, 7807 (1983).

Danke ...

... an alle, die bei der Erstellung dieser Arbeit mitgewirkt haben!

Mein besonderer Dank gilt Privatdozent Dr. C. Pettenkofer, der als Betreuer dieser Arbeit einen sehr großen Anteil an deren Fertigstellung hatte und mich in kritischen Situationen immer unterstützte. Weiter möchte ich mich bei Professor Dr. H. J. Lewerenz und Dr. R. Scheer bedanken, die durch viele anregende Diskussionen und Ideen zum Gelingen beigetragen haben und maßgeblich an der Themenstellung beteiligt waren. Den Professoren Dr. D. Schmeißer und Dr. D. R. T. Zahn gilt mein herzlicher Dank für die bereitwillige Übernahme der universitären Begutachtung. Außerdem bin ich meinem Vorgänger Dr. R. Hunger zu Dank verpflichtet. Seine Arbeit trug wesentlich zu meinem Verständnis bei!

Bei der Präparation und der in-situ Analyse der epitaktischen CuInS_2 -Schichten im „Integrierten System“ wurde ich besonders von S. Kubala (PES), H. Sehnert, U. Pettenkofer, A. Porsinger und Dr. J. Crawack (STM) unterstützt. Herzlichen Dank, ohne Euch hätte ich es wohl nicht geschafft! Des weiteren wären die zahlreichen ex-situ Untersuchungen ohne die Unterstützung von K. Diesner (XRD), Dr. S. Fiechter (XRD), Dr. K. Ellmer (RBS), Dr. M. Müller (RBS), M. Wilhelm (REM), I. Sieber (REM), Dr. K. Siemer (PL), Dr. I. Luck (PL), S. Schweizer (AFM), C. Murell (AFM), Dr. D. S. Su (TEM) und P. Schubert-Bischoff (TEM) nicht möglich gewesen. Vielen Dank!

Für das gute Arbeitsklima der ehemaligen Abteilung CG waren sehr viele freundliche Kollegen verantwortlich. Bedanken möchte ich mich bei U. Meier, Dr. E. Schaar-Gabriel, Dr. C. Schulte, Dr. S. Tiefenbacher, Dr. D. Tonti, Dr. U. Stoerkel und Dr. R. Rudolph. Darüber hinaus habe ich die Anwesenheit von Dr. Y. Tomm, Dr. M. Aggour, Dr. J. Elmiger, Dr. A. Ennaoui, Dr. J. Lilie, K. Regelin, M. Guerra, B. Woschnitza und I. Böhm immer als sehr angenehm empfunden.

Mein größter Dank jedoch gilt meiner Familie. Meine Kinder Léa und Tom waren immer eine Quelle des Ansporns, unser Familienhund Pauline hielt mich täglich auf Trab und meine Frau Céline gab mir stets aufs Neue die Kraft, die vorliegende Arbeit zu Ende zu bringen. Merci beaucoup. Je vous aime!